

Untersuchung kationenselektiver Extraktionssäulen zur Konzeption nuklearmedizinischer Radionuklidgeneratoren

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Roman Streng

aus Kirchen/Sieg

Marburg/Lahn 2012

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

am _____ angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. W. Ensinger

Zweitgutachter: Prof. Dr. H. Jungclas

Tag der mündlichen Prüfung: 09.07.2012

Inhaltsverzeichnis

Abstract	3
Motivation	6
1 Einleitung	7
1.1 Radionuklidgeneratoren	7
1.2 Der Yttrium-90-Generator	14
2 Messtechnik	18
2.1 Beta-Spektroskopie	18
2.2 Gamma-Spektrometrie	35
2.3 Kristallstrukturanalyse	47
3 Experimentalteil	52
3.1 Materialien	52
3.2 Durchführung	54
3.3 Erkennungs- und Nachweisgrenzen	61
4 Ergebnisse und Diskussion	66
4.1 AnaLig®-Sr 01	66
4.1.1 Vergleich der Verteilungskoeffizienten	67
4.1.2 Elutionsstudie	69
4.1.3 Generatorvorversuch	70
4.1.4 Radiolysebeständigkeit	71
4.2 Kristalline Antimonsäure	73
4.2.1 Allgemein	74
4.2.1.1 Synthese	75
4.2.1.2 Hochtemperatureigenschaften	76
4.2.1.3 Eigenschaften und Anwendungen	76
4.2.1.4 Struktur	77
4.2.2 Kristalline Antimonsäure als Ionenaustauscher	80
4.2.2.1 Verteilungskoeffizienten für Strontium, Yttrium und Zirkonium	80
4.2.2.2 Löslichkeit der kristallinen Antimonsäure im pH-Bereich -0,5 bis 11 ...	82
4.2.2.3 Elutionsstudien zum bleeding-Verhalten	85
4.2.3 Generatorvorversuch	87
4.2.3.1 Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit der Aktivitätskonzentration ..	89
4.2.3.2 Amphoterie	90

4.2.3.3	Vergleich von Proben kristalliner Antimonsäure.....	91
4.2.3.4	Zwischenlagerung in Wasser	103
4.2.3.5	Verwendung anderer Elutionsmittel	104
4.2.4	Interpretation der Ionenaustauschvorgänge	106
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	110
6	Literaturverzeichnis	113
	Danksagung	117
	Anhang	118
	A: Quenchkurven	118
	B: Daten für AnaLig® Sr-01	121
	C: Daten für kristalline Antimonsäure.....	122
	D: Verzeichnisse	130
	Abbildungsverzeichnis	130
	Tabellenverzeichnis	131
	Abkürzungsverzeichnis	132

Abstract

The topic of the present work is the conception of a Yttrium-90 radionuclide generator for nuclear medicine applications. Due to its physical properties Yttrium-90 is considered as one of the most useful nuclides for radiotherapeutic cancer treatment. The parent nuclide Strontium-90 is gained during reprocessing of fission products. Thus, the sustained availability of large quantities of Yttrium-90 is limited to a number of research facilities. A radionuclide generator provides an independent Yttrium-90 source and enhances the capacities for radiopharmaceutical research and biomedical applications.

The present work focussed on the identification of appropriate column materials for the separation of Strontium and Yttrium. The results for two materials are reported: AnaLig[®] Sr-01 and crystalline antimononic acid.

Based on the mode of operation of the Technetium-99m generator the aim was to enable the construction of a compact, enclosed apparatus. The projected device comprises a reservoir for the eluant, the ion-exchange column, pipings and radiation shielding. Elution of Yttrium-90 could then be easily performed by connecting evacuated vials to the outlet tube.

The prospected concept involves physical and chemical confinements that exclude most of the known processes for Strontium-Yttrium separation. For example no ligands, no oxidizing reactants (e.g. nitric acid) and no organic solvents are to be used, but small volumes of isotonic or buffer solutions and dilute acids respectively.

AnaLig[®] Sr-01 is a commercially available resin used in extraction chromatography. Its high selectivity for Strontium cations results from the strictly defined cavity of the imbedded cryptand.

Determination of weight distribution coefficients, elution studies and pre-generator experiments were carried out. Quantitative separation of Yttrium from Strontium and Zirconium is possible using small volumes of 0,05 M hydrochloric acid as eluant. Furthermore, high flow rates were achieved. The low acid concentration of the eluate is advantageous for its further processing with biomolecules.

In a pre-generator experiment a small Strontium breakthrough was observed. However, the required separation factors of 10^6 can be achieved by combining two columns in a row.

All obtained results indicate AnaLig[®] Sr-01 to be the optimum choice as a column material in a Strontium/Yttrium-90 generator.

As no strong radiation source was available the effect of high doses on the material could not be examined. The activities needed for therapeutic purposes exceeding those of diagnostic applications by several orders of magnitude all materials in an Yttrium-90 generator have to sustain high radiation doses. Thus, radiation stability is the crucial aspect of a prospected column material.

Due to its complex structure of covalent bonds AnaLig[®] Sr-01 is to be estimated as extremely susceptible to radiation damage.

Utilization of AnaLig[®] Sr-01 would imply deviating from the initial concept. If Strontium-90 is removed from the column and stored in a reservoir after each elution of Yttrium-90 the exposure time of the resin would be minimized. In this case the system would require additional reservoirs, branched tubings, radioactive waste containers and peristaltic pumps.

However, implementation of the radionuclide generator as an enclosed, low-maintenance apparatus is hardly feasible.

Since inorganic materials exhibit much higher radiolytic stability than organic extractants, further investigations concentrated on an inorganic ion exchanger. Crystalline antimonous acid is well known for its high selectivity and capacity for Strontium cations.

Crystalline antimonous acid was prepared through hydrolysis of antimony pentachloride and further treatment of the precipitate. Using radioactive Antimony-125 as an internal standard enables non-destructive analysis of chemical characteristics such as solubility and column bleeding.

As in the case of AnaLig[®] Sr-01, hydrochloric acid was chosen as eluant. In batch experiments 1 M hydrochloric acid was determined as appropriate eluant: Under these conditions the adsorption of Strontium and Zirconium on crystalline antimonous acid is quantitative while Yttrium is very slightly adsorbed and can be eluted. However, transferring the results from batch experiments to column studies was not possible: periodic elution of a column loaded with Strontium-90/Yttrium-90 results in less than 1% of the expected yield of Yttrium-90.

This discrepancy was assumed to be caused by changes in crystal structure due to the continuous contact with the eluant. For example, the loss of water of crystallization would result in a contraction of the cavities obstructing the mobility of smaller cations. To further investigate possible aging processes different samples of crystalline antimonite acid were prepared through suspension and re-crystallization respectively. The comparison of X-ray data and weight distribution coefficients of the samples was expected to facilitate correlation between water content and ion exchange behavior.

The changes in lattice parameters and cation selectivity caused by different kinds of treatment are contradictory, though.

In addition to aging processes another possible influence was discussed: in batch experiments solvated Yttrium cations were brought into contact with crystalline antimonite acid whereas in the column experiment Yttrium-90 ions originate from the decay of Strontium-90 nuclei trapped within the lattice. However, according to ion exchange theory no such deviance should arise from different initial conditions.

Because of its unsteady ion exchange properties in elution studies the use of crystalline antimonite acid in an Yttrium-90 generator is not possible.

Motivation

Ziel dieser Arbeit war die Auswahl und Untersuchung von strontiumselektiven Ionenaustauschermaterialien und deren Verwendung in Extraktionssäulen zur Konzeption eines Strontium/Yttrium-90-Generators. Die hochenergetische Beta-Strahlung des Yttrium-90 wird in der Nuklearmedizin für therapeutische Zwecke genutzt. Aufgrund der kurzen Halbwertszeit und der hohen benötigten Aktivitäten sind lange Transportwege vom Herstellungsort zum Anwender limitierende Faktoren. Ein Radionuklidgenerator soll die dauerhafte Verfügbarkeit des Yttrium-90 am Ort der Verwendung sicherstellen. Wichtigster Bestandteil des Generators ist eine Ionenaustauschersäule, mit deren Hilfe Yttrium-90 chemisch von seinem Mutternuklid Strontium-90 abgetrennt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Säulenmaterialien untersucht, die den hohen Anforderungen einer solchen Trennsäule genügen sollten. Die Auswahlkriterien der Materialien orientierten sich dabei zunächst vorwiegend am Konzept des Technetium-99m-Generators.

Die folgenden Anforderungen sollen potentiell geeignete Austauschermaterialien erfüllen:

- Das Material muss eine effektive Trennung von Strontium und Yttrium ermöglichen. Im Idealfall erfolgt eine quantitative Retention von Strontium, während Yttrium nicht oder nur in sehr geringem Maße adsorbiert wird.
- Das Material muss eine sehr hohe chemische und radiolytische Stabilität besitzen.
- Das Material sollte eine Yttrium-Elution ohne den Einsatz von Liganden/ Komplexbildnern sowie ohne organische Lösemittel erlauben. Im Idealfall ist eine Yttrium-Elution mit Pufferlösungen, verdünnter Salzsäure, oder isotonischer Kochsalzlösung möglich.
- Das Material sollte so beschaffen sein, dass eine quantitative Yttrium-Abtrennung sehr geringe Elutionsvolumina erfordert, bei gleichzeitig hohen Flussraten.

1 Einleitung

1.1 Radionuklidgeneratoren

1.1.1 Grundlagen

Die Nuklearmedizin beschäftigt sich mit der Anwendung von Radioaktivität zu diagnostischen und therapeutischen Zwecken. Dies beinhaltet sowohl das Bestrahlen mit umschlossenen Strahlenquellen als auch die Applikation von offenen radioaktiven Stoffen in Form von radiopharmazeutischen Präparaten zum Auffinden, beziehungsweise Zerstören, malignen Gewebes im menschlichen Körper.

Während der Einsatz nuklearmedizinischer Methoden in der klinischen Diagnostik längst etabliert ist und nach standardisierten Verfahren erfolgt, ist die Zahl der routinemäßig nutzbaren Radionuklidtherapien nach wie vor relativ gering. Die im Vergleich zur Diagnostik benötigten hohen Aktivitätsmengen und die höheren Risiken, sowie der niedrige Stand der Forschung sind mögliche Gründe. Mit der Synthetisierbarkeit gewebespezifischer Biomoleküle wie Peptide und Antikörper, die einen gezielten Transport von Radionukliden in Tumorzellen erlauben, werden jedoch die Möglichkeiten sowohl auf dem Gebiet der diagnostischen als auch der therapeutischen Anwendungen stetig erweitert. In den USA beispielsweise sind etwa achtzig Prozent der jährlich von der *Food and Drug Administration* (FDA, Arzneimittelzulassungsbehörde der USA) zugelassenen Medikamente radiopharmazeutische Präparate [1]. In dem Maße, in dem Erkenntnisse über das metabolische Verhalten eines potentiellen Radiopharmakons im Organismus gewonnen und seine Eigenschaften entsprechend optimiert werden, wächst auch das Interesse an physikalischen und/oder chemischen Verfahren, die das betreffende Radionuklid in der erforderlichen Quantität und Qualität zur Verfügung stellen können. Dem Jahresbericht 2010 der Internationalen Atomenergiebehörde (IAEA) zufolge ist die Zahl der weltweit betriebenen Zyklotrons, die ausschließlich der Produktion von Nukliden für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET) dienen, von 160 im Jahr 2002 auf 650 angestiegen. Die Zahl der öffentlich und privat betriebenen PET-Einrichtungen beläuft sich gegenwärtig auf 2200 [1,2]. In beiden Fällen geht die IAEA davon aus, dass sich die positive Entwicklung in den kommenden Jahren fortsetzt. Die Behörde unterstützt außerdem in so genannten *coordinated research projects*

(CRP) aktiv die Erforschung neuer Produktions- und Anwendungsmöglichkeiten von nuklearmedizinisch relevanten Radionukliden.

Während viele medizinische Anwendungen von Radioaktivität nach wie vor stark an die Standorte von Teilchenbeschleunigern, Zyklotrons oder Kernreaktoren gebunden sind, so hat die Entwicklung von Radionuklidgeneratoren dazu beigetragen, dass eine gewisse Anzahl von Radionukliden mit geeigneten physikalischen Eigenschaften für diagnostische Verfahren im klinischen Routinebetrieb weitgehend unabhängig von diesen zentralen Einrichtungen eingesetzt werden kann.

Die Bedeutung von Generatoren lässt sich am Beispiel des Molybdän-99/Technetium-99m-Generators verdeutlichen. Er wurde bereits 1957 am *Brookhaven National Laboratory* in *Upton* (New York, USA) entwickelt und setzte sich nach seiner Patentierung 1964 sehr schnell weltweit durch: So werden in Deutschland heute mehr als 80% aller nuklearmedizinischen Untersuchungen mit Technetium-99m-Präparaten durchgeführt. Darüber hinaus ist mittlerweile nahezu jedes Organ und seine Funktionen mit Hilfe von Technetium-99m markierten Substanzen visualisierbar. Die Nutzbarkeit eines kurzlebigen Radionuklids in einem derartigen Umfang sowohl für routinemäßige klinische Diagnoseverfahren als auch für Forschungszwecke ist zweifellos der Existenz eines Systems zu verdanken, das die entsprechenden Mengen schnell und zuverlässig vor Ort zu liefern imstande ist.

Das Prinzip eines Radionuklidgenerators ist eine effiziente radiochemische Trennung der zerfallenden Mutter- und Tochternuklide, so dass die Tochter in radiochemisch und radionuklidreiner Form erhalten wird. Die Trennung der Radionuklide im Generatorsystem nutzt den Unterschied in den chemischen Eigenschaften des Mutter-Tochter-Paares aus. In allen natürlichen Kernumwandlungen und -zerfällen – mit Ausnahme des Isomerenübergangs (*Isomeric Transition*, IT) – besitzen die Mutter- und Tochterisotope verschiedene Kernladungszahlen (Z), und damit auch eine unterschiedliche Chemie.

Grundsätzlich ist die Konzeption eines Radionuklidgenerators nur sinnvoll und praktikabel, wenn das für die medizinische Anwendung vorgesehene Nuklid ein langlebiges Mutternuklid besitzt. Für einige der meistgenutzten Nuklide (beispielsweise Fluor-18 sowie die Iodisotope Iod-125, Iod-129 und Iod-131) ist dies nicht der Fall. Demgegenüber ist die Mehrzahl der physikalisch und chemisch realisierbaren

Generatoren aufgrund der ungünstigen Eigenschaften (Halbwertszeit, Art und Energie der Strahlung, komplexe Chemie) der dadurch gewonnenen Nuklide aus medizinischer Sicht völlig uninteressant. Dennoch hat in einzelnen Fällen wie beim Technetium-99m erst die durch die Entwicklung eines Radionuklidgenerators ermöglichte Verfügbarkeit dazu geführt, dass einige exotische Elemente bzw. deren instabile Isotope überhaupt in die nuklearmedizinische Forschung einbezogen wurden [3]. Dazu zählen beispielsweise die Beta-Strahler Niob-95, Holmium-166, Lutetium-172, Tantal-178 oder Rhenium-188, deren Nutzbarkeit für therapeutische Anwendungen untersucht wurde bzw. wird [4,5].

1.1.2 Radioaktives Gleichgewicht

Die Halbwertszeit des Mutternuklids bestimmt, wie lange ein Generator grundsätzlich in der Lage ist, ausreichend Tochteraktivität zu liefern. Entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des Generators ist weiterhin, in welchen Intervallen die Tochteraktivität abgetrennt werden kann. Diese Frage lässt sich mit Hilfe der aus den Gesetzen des radioaktiven Zerfalls abgeleiteten Gleichungen zu radioaktiven Mutter-Tochter-Gleichgewichten beantworten.

Das Gesetz des mononuklearen Zerfalls gibt die zum Zeitpunkt t vorhandenen Atome N_1^t eines radioaktiven Nuklids an:

$$N_1^t = N_1^0 \cdot e^{-\lambda_1 t} \quad (1.1)$$

mit N_1^0 als Anzahl der Kerne zum Zeitpunkt $t=0$ und der Zerfallskonstanten $\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$.

Im betrachteten Fall ist die resultierende Tochterkernsorte ebenfalls instabil (Halbwertszeit $t_{1/2}(2)$ bzw. Zerfallskonstante λ_2), und die Nettobildungsrate der Tochterkerne N_2 ergibt sich aus der Differenz zwischen den aus N_1 nachgebildeten und den zerfallenden Kernen N_2 :

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (1.2)$$

Durch Lösen dieser Differentialgleichung und Vereinfachen erhält man für die Anzahl der Tochterkerne zum Zeitpunkt t :

$$N_2^t = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_1^0 \cdot \left[1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t} \right] \quad (1.3)$$

Darin enthalten ist die Annahme, dass zum Zeitpunkt $t = 0$ eine quantitative Abtrennung der Tochterkerne erfolgte, so dass $N_2^0 = 0$.

Für den Fall, dass die Halbwertszeit der Mutter sehr viel größer ist als die der Tochter ($t_{1/2}(1) \gg t_{1/2}(2)$ bzw. $\lambda_2 \gg \lambda_1$), kann Gleichung (1.3) weiter vereinfacht werden zu:

$$N_2^t = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot N_1 \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (1.4)$$

Demnach ist nur die Zerfallskonstante bzw. Halbwertszeit der Tochter maßgebend für die Anzahl der vorhandenen Tochterkerne. Nach hinreichend langer Zeit - etwa 10 Halbwertszeiten der Tochter - stellt sich ein so genanntes säkulares radioaktives Gleichgewicht ein. Ist der Zustand des Gleichgewichts erreicht, gilt:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (1.5)$$

und wegen $A = \lambda \cdot N$:

$$A_2 = A_1, \quad (1.6)$$

d.h. die Aktivität beider Nuklide ist gleich und das Verhältnis der Anzahl der Kerne bleibt über längere Zeit konstant.

Für die effiziente Nutzung eines Nuklidgenerators ist es nicht unbedingt notwendig, die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts abzuwarten. Die Aktivität der Tochter zu einem beliebigen Zeitpunkt t nach der letzten Abtrennung ergibt sich nach Einsetzen von $\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$ und $A = \lambda \cdot N$ in Gleichung (1.4):

$$A_2^t = b \cdot A_1^0 \quad (1.7)$$

mit $b = 1 - \left(\frac{1}{2}\right)^a$ und $a = \frac{t}{t_{1/2}(2)}$.

Zum Zeitpunkt der Abtrennung der Tochter (d.h. $t = 0$) gilt $A_2^0 = 0$. Anhand Gleichung (1.7) lässt sich berechnen, dass nach einer Halbwertszeit der Tochter (d.h. $t = t_{1/2}(2)$ und somit $a = 1$ und $b = 0,5$) $A_2 = 0,5$ ist, d.h. 50% der maximalen Tochteraktivität wieder erreicht sind, nach zwei Halbwertszeiten ($b = 0,75$) bereits 75%. Folglich kann die Häufigkeit, mit der eine bestimmte Menge Aktivität für eine nuklearmedizinische Untersuchung zur Verfügung stehen soll, bei der Fertigung des Generators durch den Einsatz einer entsprechenden Aktivität des Mutternuklids berücksichtigt werden.

1.1.3 Anforderungen

Auf der chemischen Seite sind die zwei grundlegenden Anforderungen an biomedizinische Radionuklidgeneratoren eine hohe Ausbeute des Tochternuklids und ein geringer Durchbruch der Mutter. Gesucht sind trägerfreie Trennmethoden, die eine schnelle Separation ermöglichen und 70-99% radiochemische Ausbeute erzielen, mit weniger als $10^{-7}\%$ Verunreinigung durch das Mutternuklid.

Darüber hinaus muss die chemische Weiterverarbeitung des erhaltenen Produkts aus zwei Gründen möglichst rasch und unkompliziert erfolgen können. Zum einen hat das Tochternuklid für gewöhnlich eine kurze Halbwertszeit, daher sollte die Zeit zwischen Abtrennung und Applikation minimiert werden. Zum anderen ist in Routine-situationen, wie z.B. im Klinikbetrieb, nicht unbedingt radiochemisch geschultes Personal vorhanden, um aufwendige chemische Verarbeitungsschritte mit offenen Aktivitäten im Giga-Becquerel-Maßstab (GBq) vorzunehmen.

In dieser Hinsicht ist der Technetium-99m-Generator in seinen verschiedenen Ausführungen als Musterlösung zu verstehen (Abbildung 1).

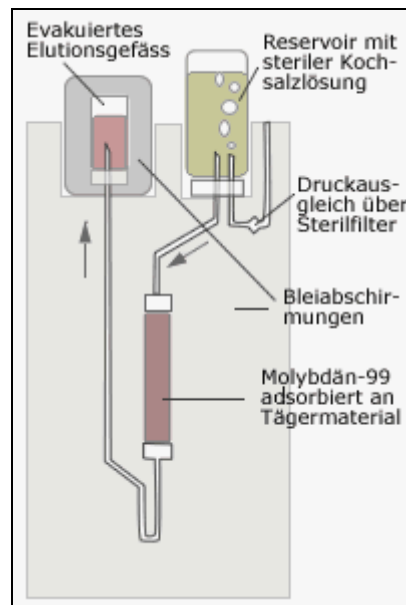


Abbildung 1: Aufbau und Funktionsweise des Technetium-99m-Generators.

Je nach Modell können bei diesem Generator Abtrennung und Weiterverarbeitung in ein und demselben Schritt erfolgen, indem evakuierte Behälter an den Generator angeschlossen werden. Der Unterdruck in diesen Elutionsgefäßen bestimmt das extrahierte Volumen und damit die Aktivität. Gleichzeitig befinden sich im Gefäß Reagenzien zur Reduktion des als Pertechnetat eluierten Technetium-99m, sowie

die zu markierenden Substanzen. Als Elutionsmittel dient isotonische Kochsalz-Lösung, so dass das Präparat - nach erfolgter Qualitätskontrolle - umgehend zur Applikation bereit ist.

Die rasche und unkomplizierte Handhabbarkeit derartiger, für organspezifische Standarddiagnosen gefertigter *Kits* [6] hat zur Etablierung des Technetium-99m-Generators im Routinebetrieb ein Übriges beigetragen.

1.1.4 Trennverfahren in Generatorsystemen

Im Allgemeinen ist die bevorzugte Methode für die radiochemische Trennung in Generatoren aufgrund ihrer einfachen Handhabung die Säulenchromatographie, meistens in Form von Extraktionschromatographie- oder Ionenaustauschersäulen [7]. Zwar wurden auch Generatoren entwickelt und vereinzelt routinemäßig eingesetzt, die auf Flüssig-Flüssig-Extraktion oder Destillation beruhen [8], doch sind diese Verfahren mit erheblichem apparativem Aufwand bei der Automation verbunden und die resultierenden Systeme bergen ein hohes Kontaminationsrisiko.

In einem chromatographischen System ist in den meisten Fällen das Mutternuklid auf einem festen Trägermaterial in einer chromatographischen Säule adsorbiert und die Tochter kann durch Elution selektiv abgetrennt werden. Die Säule bleibt in der Regel intakt und kann erneut eluiert werden, sobald eine ausreichende Tochteraktivität nachgebildet wurde. Im Normalfall wird versucht, beim Beladen hohe spezifische Aktivitäten zu erreichen, das heißt, es werden möglichst kleine Säulen verwendet. Die Größe der Säulen bestimmt das für die quantitative Elution des Tochternuklids benötigte Volumen, mit anderen Worten die spezifische Aktivität der Tochter im Eluat. Aus strahlenschutztechnischer Sicht hat dieses Vorgehen außerdem den Vorteil, dass die Säule dadurch kompakt und deshalb sehr leicht mit ausreichend Abschirmung zu umgeben ist.

Für den Durchbruch, das heißt die Mitelution der Mutter, sind im Wesentlichen drei Faktoren verantwortlich. Zum einen wandert das chemisch adsorbierte Mutternuklid, abhängig von der Größe seiner Verteilungskoeffizienten, mit den sukzessiven Elutionen langsam die Säule hinunter – ein Vorgang, der in allen chromatographischen Systemen anzutreffen ist. In Generatoren sind die verwendeten Materialien jedoch so gewählt, dass dieser Effekt für die Dauer der Nutzung des Systems vernachlässigbar klein bleibt. Sehr viel stärker hängt die Lebensdauer eines

Generators von der Auswirkung der Strahlung auf das chromatographische Bett der Trennsäulen ab. Da die eingesetzten spezifischen Aktivitäten verhältnismäßig hoch sind (typische Aktivitäten für einen Generator sind 4 – 200 GBq), muss die Radiolysestabilität des verwendeten Materials unbedingt gewährleistet sein. Besonders bei organischen Säulenmaterialien kann es außerdem zu einer – zusätzlich zur radiolysebedingten – chemischen Ablösung und Auswaschung (sog. *bleeding*) des Komplexliganden, unter Umständen mitsamt des komplexierten Ions, durch das verwendete Elutionsmittel kommen. Radiolytische Zersetzung und Bleeding beeinträchtigen auf lange Sicht die Kapazität der Säule und führen somit zur Freisetzung des Mutternuklids.

1.1.5 Ionenaustauscher

Ionenaustauscher sind Feststoffe, die Anionen oder Kationen aus einer Elektrolytlösung aufnehmen und im Austausch dafür eine äquivalente Menge anderer Ionen gleichen Vorzeichens an sie abgeben [9].

Der Austausch von Protonen gegen andere Kationen in einem Ionenaustauscher kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Die Größen \bar{H} und \bar{M} stehen dabei für am Austauscher gebundene Protonen und Kationen. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt für die Gleichgewichtskonstante:

$$K_G = \frac{[H^+]^n [\bar{M}]}{[\bar{H}]^n [M^{n+}]} \quad (1.9)$$

Der Verteilungskoeffizient D_w für die Kationen M^{n+} ist gegeben durch den Ausdruck:

$$D_w = \frac{[\bar{M}]}{[M^{n+}]} \quad (1.10)$$

Mit Gleichung (1.9) und nach Logarithmieren folgt:

$$\lg D_w = \lg K_G + n \lg [\bar{H}] + n \text{ pH}. \quad (1.11)$$

Unter Annahme, dass die Konzentration der austauschbaren Ionen gering ist gegenüber der Protonenkonzentration, kann $[\bar{H}]$ als konstant angesehen werden und es gilt:

$$\lg D_w = \text{konst} + n \text{ pH}. \quad (1.12)$$

In der Theorie steigt demnach der Logarithmus der Verteilungskoeffizienten mit dem pH-Wert an, und zwar umso stärker, je höher die Ladung n des Kations ist.

Für die Trennung von zwei verschiedenen Kationen lässt sich aus dem Verhältnis der Verteilungskoeffizienten ein Trennfaktor berechnen:

$$T_{f(1,2)} = \frac{D_w(1)}{D_w(2)} = \frac{K_G(1)}{K_G(2)}. \quad (1.13)$$

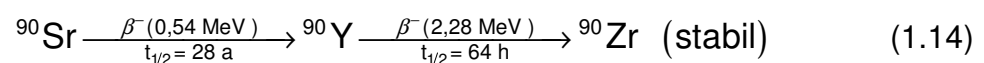
Diese für einfache *batch*-Experimente noch gültigen Gleichungen erweisen sich in der Ionenaustauscherpraxis häufig als unzureichend oder unzutreffend. So sind beispielsweise Interferenzen, das heißt die gegenseitige Beeinflussung verschiedener Kationen in Lösung, nicht berücksichtigt. Vor allem aber sind die dynamischen Vorgänge in chromatographischen Systemen auf diese Weise nicht oder nur sehr schwer zu erfassen, da an der Lösemittelfront streng genommen keine Gleichgewichtsbedingungen herrschen. Nur in wenigen Fällen existieren hierfür theoretische Modelle und mathematische Lösungsansätze, die die experimentellen Gegebenheiten beschreiben können.

1.2 Der Yttrium-90-Generator

1.2.1 Allgemein

Aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften wird Yttrium-90 als eines der interessantesten für radiotherapeutische Anwendungen in Frage kommenden Radionuklide angesehen.

Yttrium-90 entsteht als Zerfallsprodukt des nicht natürlich vorkommenden Strontium-90:



Es besitzt eine relativ kurze Halbwertszeit ($t_{1/2} = 64,0 \text{ h}$) und emittiert hoch-energetische Beta-Strahlung ($E_{\beta, \text{max}} = 2,28 \text{ MeV}$). Zerfallsprodukt ist das stabile Zirkonium-90. Darüber hinaus erlaubt die Halbwertszeit des Mutternuklids Strontium-90 ($t_{1/2} = 28,8 \text{ a}$) *a priori* eine hohe Lebensdauer eines Strontium-90/Yttrium-90-Generators. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Komplexchemie des Yttrium(III) in diesem Zusammenhang sehr eingehend untersucht ist.

Verwendung findet Yttrium-90 beispielsweise in der Radiosynoviorthese (Behandlung chronisch-entzündlicher Gelenkerkrankungen) als reines Yttriumchlorid. Komplexere radiopharmazeutische Konzepte basieren auf der Kopplung von Yttrium-90-Metallkationen an monoklonale Antikörper [10], Peptide oder andere Biomoleküle [11], die sich nach der Verabreichung über die Blutbahn in malignem Gewebe anreichern. Der durch die harte Beta-Strahlung verursachte Schaden führt zum Absterben der Tumorzellen.

Sowohl Strontium-90 als auch Yttrium-90 sind reine Beta-Strahler, was strahlenschutztechnisch zunächst einen Vorteil darstellt, da die Abschirmung des Generators mit wenigen Zentimetern Aluminium und einigen Millimetern Blei (Bremsstrahlung) zu erreichen ist. Auf der anderen Seite erschwert jedoch das Fehlen messbarer, charakteristischer Gamma-Strahlung die präzise radiometrische Detektion und Unterscheidung der beiden Nuklide. So lässt sich zum einen der Weg Yttrium-90-markierter Biomoleküle im Organismus nicht wie etwa beim Jod-125 mit Gammakameras von außen verfolgen. Zum anderen können Spuren von Strontium-90 im Yttrium-90-Präparat auf radiometrischem Weg nur durch Aufzeichnen der Zerfallskurve des Yttrium-90 nachgewiesen werden, ein Vorgang der mindestens zwei Wochen in Anspruch nimmt und somit zwangsläufig eine gleichzeitige, therapeutische Verwendung des Präparats ausschließt.

Gerade die Kontrolle des Strontium-Durchbruchs ist jedoch von immenser Bedeutung, da Strontium-90 als eines der toxischsten Radionuklide überhaupt gilt. Physiologisch verhält es sich analog zum Calcium und wird wie dieses in Knochen eingelagert - jedoch irreversibel. Die biologische Halbwertszeit von Strontium im menschlichen Körper beträgt 50 Jahre. Die Gefahr des Strontium-90 bei Inkorporation geht von der Knochenmark schädigenden Wirkung der harten Beta-Strahlung des Yttrium-90 aus.

Die Anforderungen an das Trennvermögen eines Yttrium-90-Generators sind entsprechend hoch, die maximal zulässige jährliche Ingestion von Strontium-90 durch radiopharmazeutische Yttrium-90-Präparate wird mit 74 kBq angegeben [12].

Zur Bestimmung der Strontium-90-Verunreinigung in Yttrium-90-Präparaten kommen prinzipiell nur rasche, nicht-radiometrische Verfahren wie z.B. Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder Massenspektrometrie mit induktivgekoppeltem Plasma (ICP-MS) in Frage. Zur Kontrolle des Weges von Yttrium-90-Radiopharmaka im Körper werden häufig zeitgleich applizierte Präparate mit dem Nuklid Indium-111

(E_γ: 245 keV, 171 keV u.a.) verwendet [13]. Dabei macht man sich das komplex-chemisch sehr ähnliche Verhalten der Kationen Indium(III) und Yttrium(III) zunutze, die sich an die gleichen Biomoleküle binden lassen und die resultierenden Verbindungen im Organismus nahezu identische Pharmakokinetiken aufweisen. Einige Hersteller von therapeutischen Yttrium-90-Präparaten empfehlen sogar mit Hinweis auf das einige Tage vor der Yttrium-90-Therapie mit analogen Indium-111-Präparaten erfolgte so genannte *Restaging* (Wiederauffinden von Metastasen), gänzlich auf eine gleichzeitige Kontrolle der Biodistribution zu verzichten [13].

Wie groß das Interesse ist, Yttrium-90 routinemäßig für nuklearmedizinische Forschung und Anwendung verfügbar zu machen, lässt die Vielzahl der ausdrücklich mit dieser Zielsetzung durchgeführten Untersuchungen von Trennmethoden erkennen, darunter Flüssig-Flüssig-Extraktionen [14,15], Zentrifugationsverfahren [16], *Supported Liquid Membrane (SLM)* Verfahren [17-19], Ionenaustauschverfahren [20], Fällungsreaktionen [21], Filtration von Yttrium-Kolloiden [3] sowie diverse chromatographische Verfahren [23,24], wobei der Schwerpunkt eindeutig auf den Ionenaustauschmethoden liegt. Ionenaustausch und Flüssig-Flüssig-Extraktion sind die bislang effizientesten Methoden für die Abtrennung des Yttrium-90 von Strontium-90 in sehr reiner Form, doch ist der Einsatz der Flüssig-Flüssig-Extraktion im Rahmen eines automatisierten Generatorsystems kaum zu bewerkstelligen. Aus diesem Grund wird versucht, die bei Flüssig-Flüssig-Extraktionen eingesetzten Liganden auf einem inerten Material zu immobilisieren und im Rahmen chromatographischer Prozesse zu verwenden (sog. Extraktionschromatographie).

1.2.2 Stand der Technik

Über zahlreiche Prozeduren, in denen Strontium-90 auf einer Kationenaustauschersäule zurückgehalten wird, während die Yttrium-90-Elution mit Hilfe eines wässrigen Komplexbildners wie Lactat, Citrat, Oxalat, Picrat, Ethylendiamintetraacetat (EDTA) o.ä. erfolgt, wurde berichtet [25,26]. Ein grundsätzlicher Nachteil dieser Vorgehensweise ist jedoch, dass das Yttrium in der so eluierten Form nicht für die Markierung (*labeling*) geeignet vorliegt. Für gewöhnlich sind die resultierenden Yttrium-Komplexe sehr stabil, d.h. sie besitzen eine hohe Komplexbildungskonstante, um das Yttrium überhaupt vom Ionenaustauscher desorbieren zu können. Dennoch muss sichergestellt sein, dass das Yttrium nach Zugabe des zu markierenden Biomoleküls

zum Eluat rasch und quantitativ von einem Komplex zum anderen wechselt. Mit anderen Worten: die Komplexbildungskonstanten müssen in der folgenden Reihenfolge abnehmen:

Y-Biomolekül >> Y-Komplexbildner >> Y-Ionenaustauscher

Selbst in dem günstigen Fall, dass die betreffenden Gleichgewichte innerhalb der möglichen Schwankungsbereiche von Konzentration und pH-Wert unverändert auf der erforderlichen Seite liegen, ist die Anwesenheit des Komplexbildners im Eluat problematisch, denn aus medizinischer Sicht stellt er eine Verunreinigung dar. Dies macht entweder das Entfernen des Komplexbildners durch rückstandsfreie, chemische Zersetzung vor dem *Labeling* oder eine zusätzliche Reinigung nach der Markierung erforderlich.

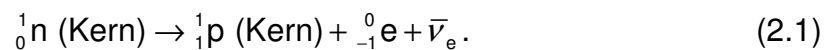
In jedem Fall würde die Zeitspanne zwischen Elution und Applikation durch derartige Arbeitsschritte ein unkalkulierbarer Faktor. In einem idealen Yttrium-90-Generator sollte daher ein Verfahren zur Anwendung kommen, das die Elution des Yttriums ohne Zusatz von Komplexbildnern erlaubt.

2 Messtechnik

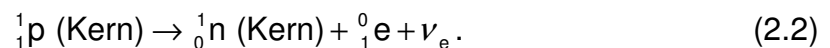
2.1 Beta-Spektroskopie

2.1.1 Beta-Strahlung

Als Beta-Strahlung bezeichnet man Kernstrahlung, die aus schnellen Elektronen oder Positronen besteht. Sie entstehen durch die Umwandlung einzelner Nukleonen eines instabilen Kerns. Unterhalb von $Z = 82$ ist die Beta-Umwandlung die häufigste Zerfallsart. Bei Kernen mit Neutronenüberschuss tritt der Beta-minus-Zerfall auf. Dabei wird im Kern ein Neutron (n) in ein Proton (p) und ein Elektron (e^-) umgewandelt, außerdem entsteht ein Antielektronenneutrino $\bar{\nu}_e$:



Beta-plus-Zerfall tritt bei Kernen mit Protonenüberschuss auf. In diesem Fall entsteht aus einem Proton ein Neutron, das im Kern verbleibt, und ein Positron (e^+) sowie ein Elektronenneutrino, die emittiert werden:



Der Elektroneneinfang (*electron capture*) tritt ebenfalls bei Kernen mit Protonenüberschuss auf und wird zu den Beta-Umwandlungen gezählt. Dabei tritt jedoch keine Beta-Strahlung im eigentlichen Sinne auf.

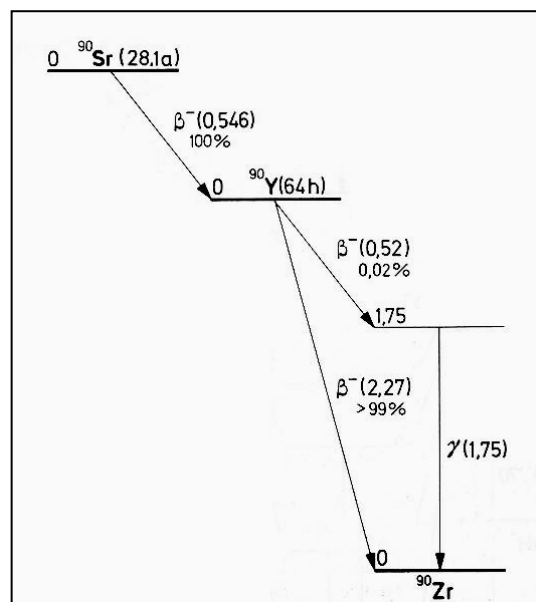


Abbildung 2: Energiediagramm für den Zerfall von Strontium-90 (Energien in MeV).

Jeder Beta-Übergang (Abbildung 2) ist durch eine spezifische Energie gekennzeichnet, den so genannten Q-Wert. Diese Energie wird statistisch auf das Beta-

Teilchen und das Neutrino verteilt, daher variiert die Energie der Beta-Teilchen eines Nuklids von Zerfall zu Zerfall. Sie kann jeden Wert zwischen 0 und einer Maximalenergie annehmen, wobei letztere dem Q-Wert entspricht. Der Anteil an Q, den der Atomkern beim Zerfall als Rückstoßenergie erhält, ist praktisch Null.

2.1.2 Flüssigkeitsszintillationszähler

Aufbau

Aufgrund der kontinuierlichen Energieverteilung der Beta-Teilchen und aufgrund der nicht zu erfassenden Neutrinos ist die Verwendung hochauflösender Messgeräte zur Beta-Spektroskopie wenig sinnvoll. Vielmehr erfordert dies nach chemischer Auftrennung der Probe die Bestimmung einzelner Radionuklide in Messverfahren mit hoher Zählausbeute, wie beispielsweise Gasproportionalzähler oder Flüssigkeitsszintillationszähler.

Beim Flüssigkeitsszintillationszähler (*liquid scintillation counter, LSC*; Abbildung 3) werden hohe Zählausbeuten auch bei Nukliden mit niederenergetischer Beta-Strahlung

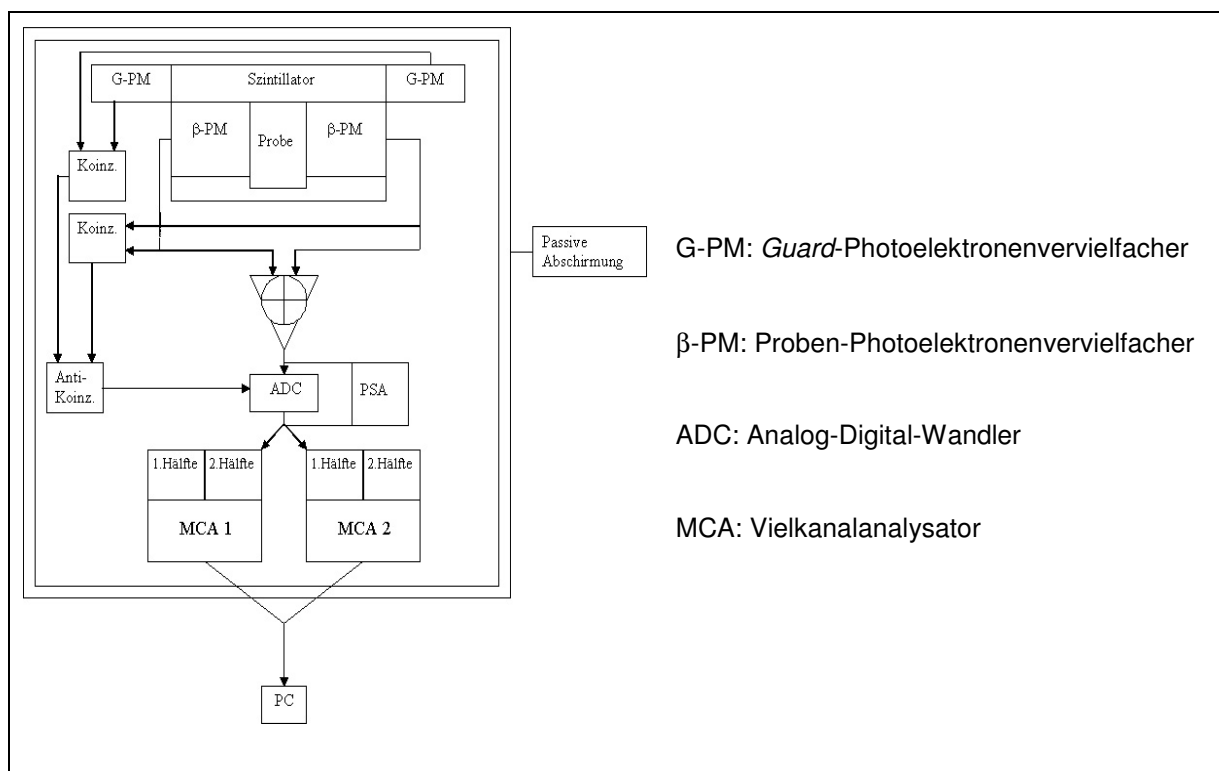


Abbildung 3: schematischer Aufbau eines Flüssigkeitsszintillationszählers (Quantulus).

dadurch erreicht, dass die zu untersuchende Substanz homogen im empfindlichen Volumen des Detektors verteilt ist, wodurch sich annähernd eine 4π -Messgeometrie ergibt.

Das verwendete Messgerät LKB Wallac 1220 Quantulus (kurz: Quantulus) ist für Messungen mit niedrigen Untergrundzählraten (*low-level counter*) ausgelegt. Eine Verringerung des durch äußere Strahlungsquellen und Höhenstrahlung verursachten Untergrundes wird durch zwei unterschiedliche Arten Abschirmung erreicht:

Zum einen besitzt der Quantulus eine passive Abschirmung bestehend aus - von außen nach innen - jeweils einer Schicht Blei, Cadmium und Kupfer. Von außen eindringende Strahlung wird in dieser Abschirmung absorbiert bzw. sukzessive in niederenergetische Strahlung umwandelt, welche die Messung nicht mehr beeinflusst. Zum anderen besitzt der Quantulus eine aktive Abschirmung: Oberhalb der Proben-Messposition befindet sich ein mit Szintillatorflüssigkeit gefüllter Tank, der von zwei Photoelektronenvervielfachern (*guard-photomultiplier*, G-PM) umgeben ist. Diese G-PM sind in Koinzidenz geschaltet, so dass nur Ereignisse gezählt werden, die in beiden Photoelektronenvervielfachern innerhalb eines kurzen Zeitintervalls von einigen zehn Nanosekunden einen Impuls erzeugen. In gleicher Weise ist die darunter liegende Messkammer aufgebaut, d.h. die zu messende Probe befindet sich zwischen zwei gegenüberliegenden Photoelektronenvervielfachern (Proben-Photomultiplier, β -PM), welche in Koinzidenz geschaltet sind.

Die Nutzung von je zwei Photoelektronenvervielfachern mit Koinzidenzschaltung ermöglicht es, den durch die Wertung des unvermeidbaren thermischen Rauschens dieser Geräte als Messsignal entstehenden Fehler zu minimieren.

Die β -PM wiederum sind in Antikoinzidenz zu den G-PM geschaltet. Die aktive Abschirmung arbeitet nun folgendermaßen: Gelangt ein Quant von außen (Höhenstrahlung) in den Tank mit der Szintillatorflüssigkeit, so löst dies einen Lichtblitz aus, der von beiden G-PM detektiert wird. Löst dieses Quant anschließend auch in der Probe einen Lichtblitz aus, welcher von den β -PM registriert wird, so verhindert die Antikoinzidenzschaltung der beiden PM-Systeme eine Weiterverarbeitung dieses Signals.

Die Spannungsimpulse der Proben-Photoelektronenvervielfacher werden bei positiver β -PM-Koinzidenzbedingung sowie negativer β -G-PM-Antikoinzidenzbedingung je Ereignis summiert, anschließend einem Analog-Digital-Wandler (*analog-to-digital converter*, ADC) und von dort einem Vielkanalanalysator (*multi-*

channel-analyzer, MCA) zugeführt. Das Auslesen des MCA und die anschließende Verarbeitung der Messdaten (z.B. Speichern, Erstellen von Spektren, Berechnung von Zählraten etc.) erfolgen an einem PC unter Verwendung der geräteeigenen Steuersoftware (Abbildung 3).

Der interne Probenwechsler des Quantulus' und die Möglichkeit zur Erstellung individueller Messprogramme erlauben eine nahezu automatische Untersuchung großer Probenserien, auch wenn diese aus sehr unterschiedlichen Proben bestehen. Zusätzlich wird ein Flüssigszintillationszähler TriCarb MINAXI der Fa. Packard verwendet. Dieses Gerät hat keine aktive Abschirmung, außerdem können keine Spektren ausgegeben, sondern lediglich Zählraten bestimmt werden. Die Detektion erfolgt in gleicher Weise wie beim Quantulus. Spektren bzw. Zählraten werden am Quantulus mit 1024 Kanälen (Abbildung 4) und am TriCarb mit 2000 Kanälen aufgenommen. Beide Geräte ermöglichen eine Einstellung von Messfenstern, gebildet durch obere und untere Kanallagen, und geben als Ergebnis die Zahl der registrierten Ereignisse und einen gemittelten Wert für die Anzahl an registrierten Ereignissen pro Minute (*counts per minute, cpm*) innerhalb dieser Messfenster aus.

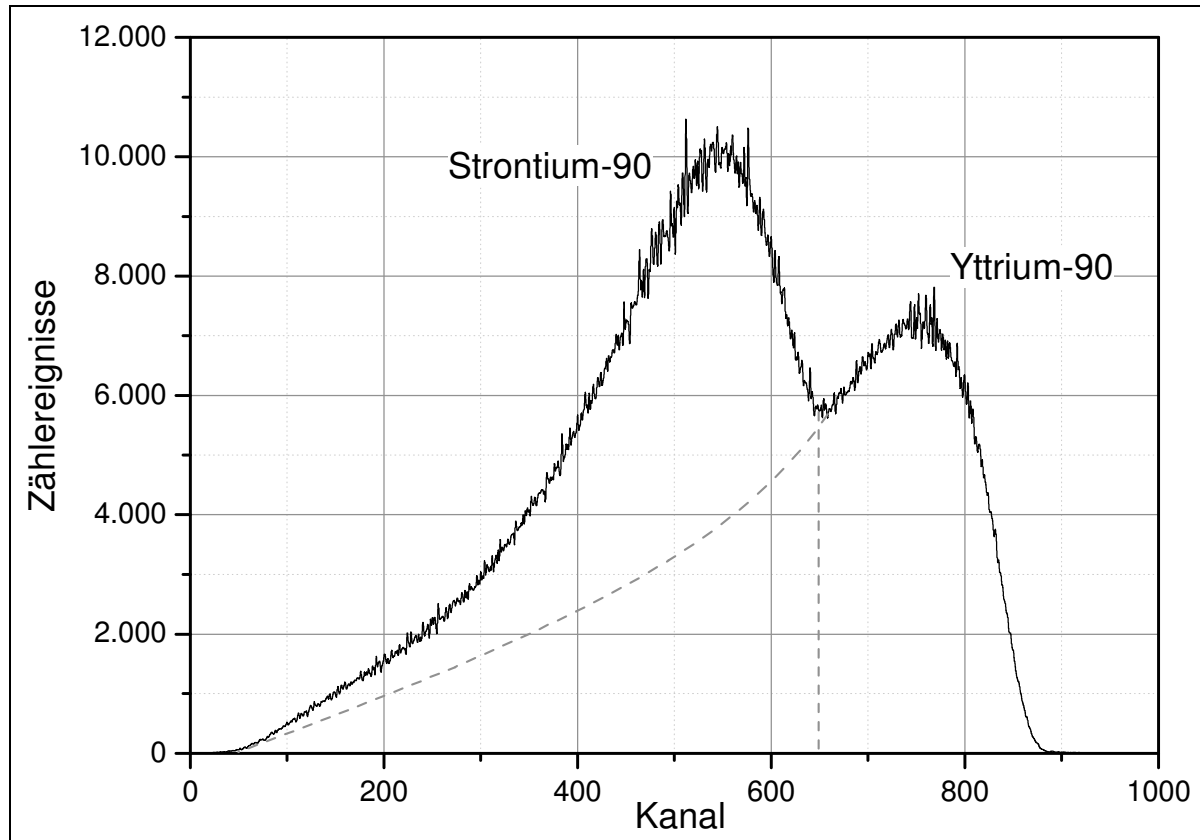


Abbildung 4: LSC-Spektrum von Strontium/Yttrium-90 im radioaktiven Gleichgewicht (Quantulus).

Messprinzip

Da die Reichweite von Beta-Strahlung der üblichen Radionuklide in Lösungen etwa einen Zentimeter beträgt, reichen zur Spektroskopie auch höherenergetischer Beta-Strahlung bereits kleine Zählfläschchen (*vials*) mit Abmessungen von wenigen Zentimetern aus. Diese bestehen für gewöhnlich aus Polyethylen. Allerdings bringt dies den Nachteil mit sich, dass mit der Zeit ein Teil der Szintillatorlösung in und durch die Wand der Zählfläschchen diffundiert. Dadurch nimmt nach einigen Tagen die Nachweiswahrscheinlichkeit ab. Aus diesem Grund sind für Langzeitmessungen oder bei Messungen, die nach geraumer Zeit wiederholt werden müssen, Zählfläschchen aus Glas vorzuziehen. Bei diesen ist wiederum die Nulleffektzählrate höher als bei Zählfläschchen aus Polyethylen. Grund dafür ist der Gehalt an Kalium-40, auch kaliumarmen Glases, und der damit verbundenen Cerenkov-Strahlung innerhalb des Glases.

Szintillatorlösungen

Für die flüssigszintillationsspektroskopischen Untersuchungen werden die Proben in den Messfläschchen mit einer Szintillatorlösung (*Szintillationscocktail*) gründlich vermischt.

Die Aufgabe der Szintillatorlösung ist die möglichst effiziente Umwandlung der Energie der emittierten Beta-Partikel in für gewöhnliche Photoelektronenvervielfacher messbare Photonen. Im Wesentlichen enthalten diese Lösungen zwei verschiedene Arten von Szintillatoren.

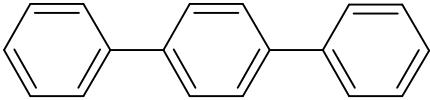
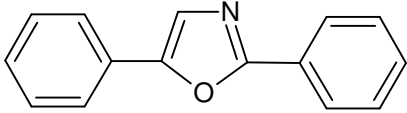
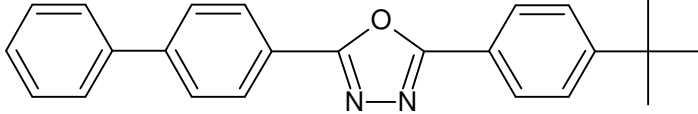
	p-Terphenyl (TP)
	2,5-Diphenyloxazol (PPO)
	t-Butylphenylbiphenyloxadiazol (Butyl-PBD)

Abbildung 5: Primäre Szintillatormaterialien.

Als primäre Szintillatormaterialien werden organische Verbindungen mit Phenyl-, Naphthyl-, Biphenyl-Gruppen, Oxazol und Oxadiazol verwendet. Die am häufigsten

benutzten Szintillatormaterialien sind 2,5-Diphenyloxazol (PPO), Butylphenyl-biphenyloxadiazol (Butyl-PBD) oder auch *p*-Terphenyl (TP) mit Anteilen von einigen Promille in der Lösung (Abbildung 5).

Zur Anpassung der Wellenlänge des hauptsächlich im Ultravioletten ausgesandten Lichtes des primären Szintillators an die Charakteristik der Photokathode sowie zur

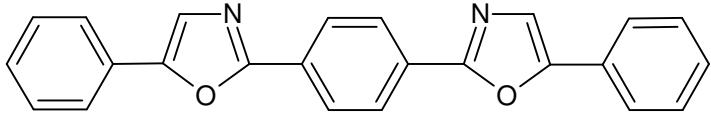
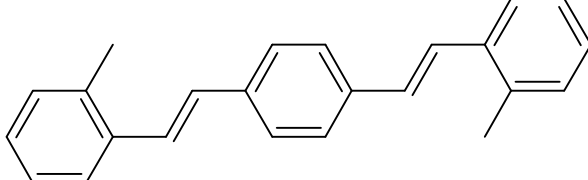
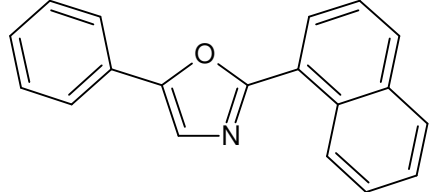
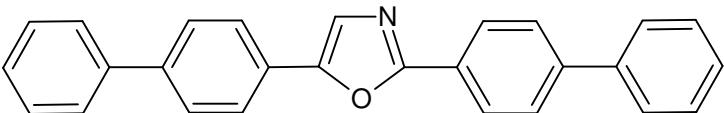
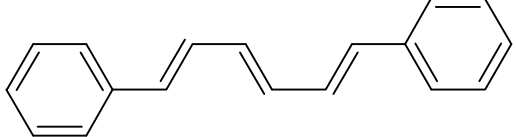
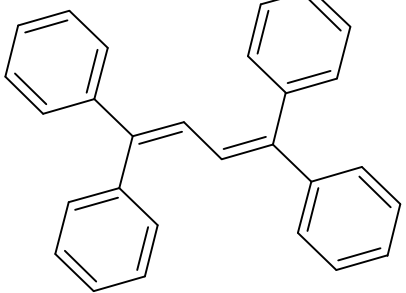
	Diphenyloxazolybenzol (POPOP)
	1,4-Bis(2-methylstyryl)benzol (Bis-MSB)
	2-(1-Naphthyl)-5-phenyloxazol (NPO)
	Dibiphenyloxazol (BBO)
	Diphenylhexatrien (DPH)
	Tetraphenylbutadien (TPB)

Abbildung 6: Sekundäre Szintillatormaterialien.

Vermeidung der Absorption emittierter Photonen in der Szintillatorlösung wird zusätzlich mit Anteilen von einigen Zehntel Promille noch ein sekundäres Szintillatormaterial eingesetzt, welches blaues Licht emittiert. Solche sekundären Szintillatormaterialien (Abbildung 6) sind z. B. Diphenyloxazolybenzol (POPOP), 1,4-Bis(2-methylstyryl)benzol (Bis-MSB), 2-(1-Naphthyl)-5-phenyloxazol (NPO), Dibiphenyloxazol (BBO), Diphenylhexatrien (DPH) oder Tetraphenylbutadien (TPB).

Gebräuchliche Lösungsmittel sind Alkylbenzole, wie z.B. Toluol, Xylol, Triethylbenzol oder Dodecylbenzol, Phenylcyclohexan und immer häufiger die weniger toxischen Lösungsmittel Pseudocumol, Diisopropylnaphthalin (DIPN), Ethylnaphthalin, Isopropylphenol und Phenylxyloethan (PXE). Zusätze von sekundären Lösungsmitteln, wie z.B. Naphthalin, können die Strahlungsausbeute erhöhen. Die Zugabe von einigen Prozent Naphthalin erhöht darüber hinaus generell die Abfallzeit der Impulse und erlaubt somit eine bessere Unterscheidung der durch die Beta-Strahlung erzeugten Impulse von Impulsen anderen Ursprungs.

Bedingt durch den hohen Anteil an unpolaren, organischen Bestandteilen ist eine homogene Mischung der beschriebenen Szintillatorlösungen mit wässrigen, salzhaltigen Probelösungen praktisch unmöglich. Aus diesem Grund enthalten Szintillatorlösungen als weitere wichtige Komponente Detergenzien, meist nicht-ionische Tenside der Triton[®]-X-Reihe (Abbildung 7). Diese tragen durch Dispersionsbildung dafür Sorge, dass ein scheinbar homogenes, lichtdurchlässiges Gemisch entsteht. So liefern moderne, kommerzielle Szintillations-Cocktails selbst bei Mischungsverhältnissen von 1:1 mit wässrigen Lösungen noch transparente, über längere Zeit stabile, d.h. einphasige Messpräparate.

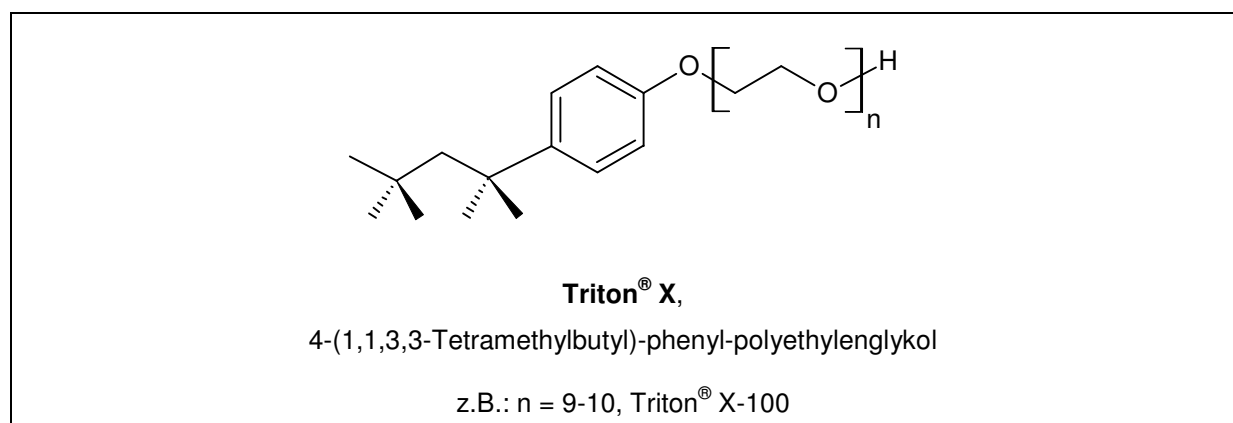


Abbildung 7: nichtionisches Tensid Triton[®] X.

Ablauf

Die Absorption von Beta-Teilchen in Materie erfolgt größtenteils durch eine Aufeinanderfolge von Stößen mit Elektronen und - seltener - Atomen des Absorbermaterials, wobei jeweils ein Teil der Energie an den Kollisionspartner übertragen wird. Der Energieverlust der Beta-Teilchen durch Abgabe von Bremsstrahlung spielt in Absorbern mit kleinen Massenzahlen (z.B. organischen Substanzen) eine untergeordnete Rolle.

Aufgrund des hohen Lösemittelanteils in der Szintillatorlösung werden durch die Beta-Partikel zunächst hauptsächlich Lösungsmittelmoleküle energetisch angeregt, die dann einen Teil der Anregungsenergie strahlungslos auf andere Lösungsmittelmoleküle und schließlich auf Primär-Szintillatormoleküle übertragen. Diese relaxieren unter Aussendung von Photonen, welche wiederum von Sekundär-Szintillatormolekülen absorbiert werden. Letztere emittieren bei der energetischen Relaxation schließlich Photonen, die vom Photoelektronenvervielfacher detektiert werden können (Abbildung 8).

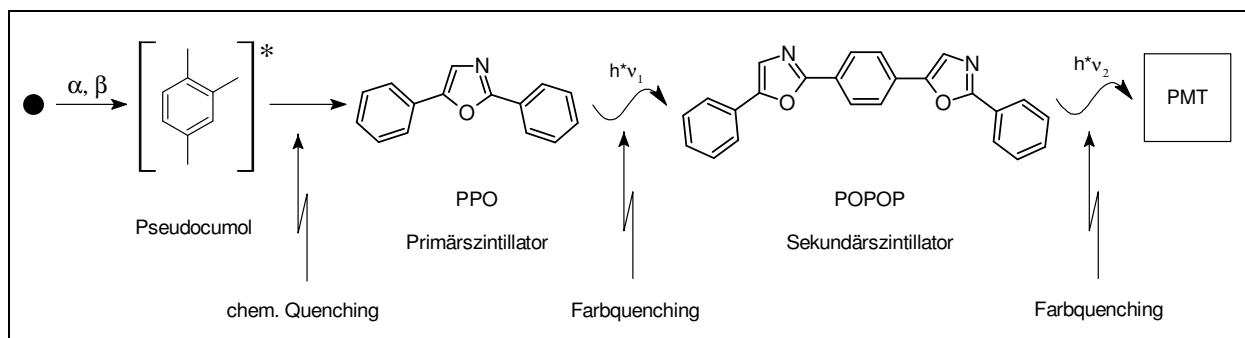


Abbildung 8: Prinzip der Flüssigkeitsszintillationsspektroskopie und mögliche Störfaktoren; PMT = Photoelektronenvervielfacher.

In erster Näherung kann man davon ausgehen, dass die Anzahl der aus einem Zerfall resultierenden Photonen von der Energie des emittierten Teilchens abhängig ist, und somit energieaufgelöste Messungen möglich sind. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich allerdings, dass neben der Energie des Teilchens auch dessen linearer Energietransfer (LET-Wert) großen Einfluss auf die Anzahl der erzeugten Photonen besitzt. Dieser Einfluss beruht im Wesentlichen auf Unterschieden bei der Energieabgabe der emittierten Teilchen an die umgebenden Lösemittelmoleküle.

Störungen

Chemolumineszenz

Auch aufgrund von chemischen Reaktionen in der Szintillatorlösung (Chemolumineszenz), insbesondere nach Zugabe von oxidierenden Stoffen, bei hohem pH-Wert oder vorhergehender Bestrahlung mit UV-Licht (Photolumineszenz), entstehen einzelne Photonen. Diese werden von den Photoelektronenvervielfachern erfasst und können zu einer hohen Zählrate im niederenergetischen Teil des Beta-Spektrums bis zu einer Energie von etwa 6 keV führen. Der größte Teil dieser chemischen Reaktion klingt innerhalb weniger Minuten ab, so dass meist ein einstündiges Aufbewahren des Zählfläschchens im Kühlen und Dunkeln, am besten im Flüssigkeitsszintillationszähler, vor der Messung ausreichend ist, die störende Zählrate für die Messung hinreichend zu reduzieren. Moderne Flüssigkeitsszintillationszähler besitzen eine Einrichtung zur Anzeige und Korrektur von Lumineszenzen.

Löscheffekte

Im Verlauf der komplizierten Prozesse der Energieübertragung bei der Flüssigkeitsszintillation können diverse Störungen - als Löschen oder *quenching* bezeichnet - auftreten (s. Abbildung 8), die sich in einer Verschiebung des Spektrums zu niedrigerer Energie und einer Verminderung der Gesamtzählrate äußern (Abbildung 9).

Die Hauptmechanismen dieser Störungen sind:

- Chemisches Löschen (Löschung durch Fremdstoffe): Durch Fremdstoffe wird die Energieübertragung zwischen Lösungsmittel- und/oder Szintillatormolekülen gestört. Dies kann entweder durch direkte Reaktion der Fremdstoffe mit dem Szintillator geschehen (z.B. Protonierung von Szintillatormolekülen durch Säuren), oder durch Übertragung eines Teils der Anregungsenergie auf Fremdstoffe (z.B. Nitrat-Ionen), welche dann strahlungslos relaxieren können.
- Farblöschen: Farbige Fremdschubstanzen (z.B. FeCl_3) in der Messlösung können einen Teil der emittierten Photonen absorbieren und dann strahlungslos relaxieren.
- Konzentrationslöschen: Die Photonenausbeute im Szintillationscocktail nimmt anfangs mit der Konzentration des Szintillatormaterials (Primär-

/Sekundärszintillator) zu; bei zu hoher Konzentration werden Photonen jedoch wieder vom Szintillatormaterial absorbiert.

- Phasenlöschung: tritt auf, wenn sich die Messlösung nach Mischen von Probe- und Szintillatorlösung in zwei oder mehr Phasen separiert, woraus eine inhomogene Verteilung des zu messenden Nuklids in den Phasen und damit ein nicht reproduzierbares Messergebnis resultieren kann.

In der Praxis stellen dabei lediglich die ersten beiden Effekte relevante Fehlerquellen dar. Da die Probelösung in den meisten Fällen das Resultat einer mehr oder minder umfangreichen Folge von Aufkonzentrations- und Separationsschritten ist und die chemische Zusammensetzung entsprechend komplex sein kann, lassen sich chemische und Farblöscheffekte bei der Mischung mit Szintillatorlösung häufig nicht vermeiden. Daher werden vor Beginn einer Untersuchung grundsätzlich entsprechende Löschkalibrationen zur späteren Korrektur der Messergebnisse vorgenommen (s.u.).

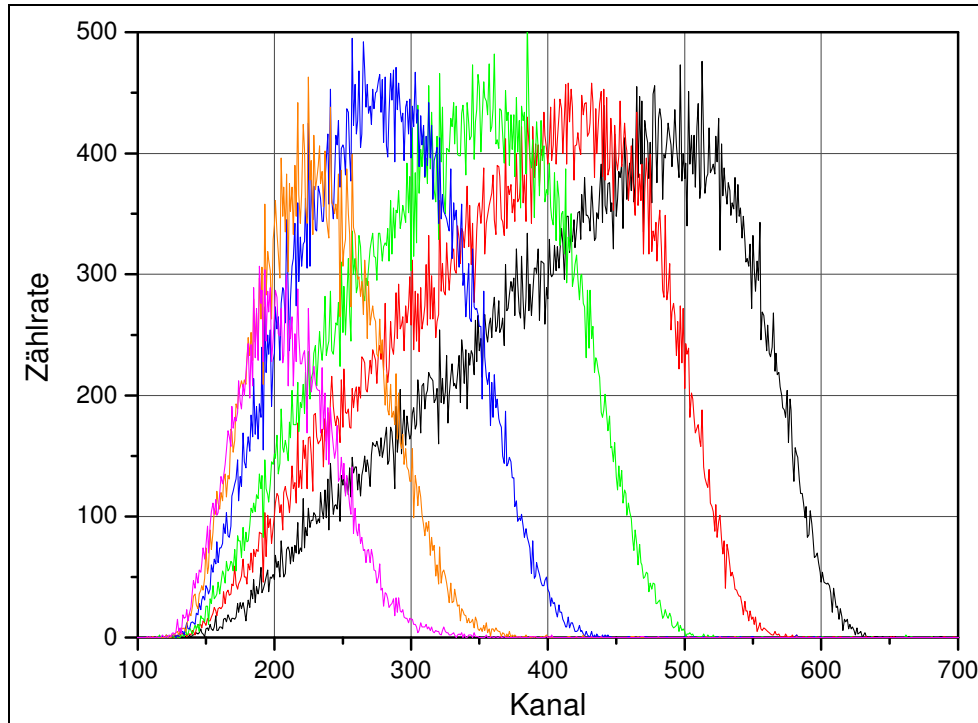


Abbildung 9: Zunehmender Quencheffekt in einem Technetium-99g-Spektrum durch sukzessive Zugabe von CCl_4 ; schwarz: ungequenches Spektrum; rosa: stark gequencht.

Konzentrationslöschung durch Überschuss eines Szintillatormaterials hingegen spielt in der Regel keine Rolle, da mit kommerziellen, in dieser Hinsicht optimierten, Szintillationslösungen gearbeitet wird.

Eine Phasentrennung in der Messlösung tritt meist nur dann auf, wenn ein ungünstiges Mischungsverhältnis zwischen (organischer) Szintillatorlösung und (wässriger) Probenlösung gewählt wurde. Zwar ermöglichen in der Szintillatorlösung enthaltene Tenside durch Mizellenbildung die Entstehung einer Dispersion, doch geht eine zunehmende Wasserkonzentration mit einer Vergrößerung der einzelnen Mizellen einher. Wird ein kritischer Wassergehalt überschritten, können sich diese Mizellen verbinden und eine Phasenseparation herbeiführen. Schon vor dem Erreichen dieser Grenzkonzentration bestimmen Größe und Anzahl der Mizellen das Erscheinungsbild des Messpräparates. So führt eine Zunahme von Größe und Zahl der Mizellen zu einer milchigen Eintrübung der Lösung aufgrund von Lichtstreuung.

Als Phasentrennung gilt auch das Ausfallen von Salzen, das beim Mischen von wässrigen, extrem salzhaltigen Probenlösungen mit der organischen Szintillatorlösung auftreten kann (sog. Aussalzen). Da das zu messende Nuklid häufig in ionischer Form vorliegt, besteht die Gefahr, dass es in der auskristallisierenden Verbindung enthalten ist, möglicherweise auch nur teilweise. Die dadurch verursachte inhomogene Verteilung macht eine Messung zwar nicht grundsätzlich unmöglich, führt aber zu schwer reproduzierbaren Messgeometrien.

Phasenseparationseffekte lassen sich in den meisten Fällen durch Einhalten der vom Hersteller angegebenen Grenzen für Mischungsverhältnisse bzw. Salzgehalte vermeiden.

Löschkorrekturen

Die Korrektur der durch Löscheffekte reduzierten Nachweiswahrscheinlichkeit kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen, wobei eine teilweise präparative und eine rein instrumentelle Methode zu unterscheiden sind.

Bei dem in der Praxis gebräuchlichen, aber aufwendigen Verfahren des *internen Standards* wird zunächst die Zählrate des Messpräparates bestimmt. Anschließend wird dem Messpräparat eine geringe Menge eines Stoffes mit dem zu bestimmenden Radionuklid in bekannter Aktivität hinzugefügt und erneut die Zählrate ermittelt. Der durch Löscheffekte verursachte Fehler kann für beide Messungen als nahezu

identisch angesehen werden, sodass sich aus der Zählratendifferenz direkt die Nachweiswahrscheinlichkeit berechnen lässt.

Häufiger kommt die Methode des *externen Standards* zur Anwendung. Im einfachsten Fall wird die Nachweiswahrscheinlichkeit für das betreffende Radionuklid bei geeigneter Wahl des Messbereiches in Abhängigkeit von einem Löschparameter bestimmt, der ein Maß für das Löschen darstellt. Löschparameter, die allein vom Spektrum des Radionuklids abhängen, sind beispielsweise das Spektrumkanalverhältnis (*SCR*) oder der spektrale Index des Spektrums (*SIS*), d. h. der Schwerpunkt des Spektrums. Diese Löschparameter lassen sich bei Messpräparaten mit geringer Aktivität nicht anwenden. In diesem Fall wird zur Korrektur des Löschens ein im Messgerät integrierter Gamma-Strahler, wie z. B. Barium-133, Cäsium-137 oder Radium-226, als externer Standard verwendet, welcher vor der eigentlichen Messung in Form einer umschlossenen Quelle in die Nähe der Messlösung gebracht wird. Die Wechselwirkung der Gamma-Strahlung mit der Messlösung führt im Wesentlichen zur Freisetzung einer großen Zahl von Comptonelektronen, die als hochenergetische Elektronen nach dem gleichen Mechanismus wie Beta-Strahlung in der Lösung absorbiert werden und so ein Comptonelektronenspektrum (CES) erzeugen. Da die Energieübertragung innerhalb der Szintillatorlösung hierbei zwangsläufig den gleichen Quencheffekten unterliegt wie die der enthaltenen Beta-Strahlung, kann das Messgerät aus dem Verlauf oder dem Endpunkt dieses probenspezifischen CES den Quenchparameter ermitteln. Eine geringe Aktivität der Probe ist demnach sogar Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens, denn das CES muss das Spektrum des enthaltenen Radionuklids um mindestens eine Größenordnungen überlagern.

Mittels dieses externen Gamma-Strahlungsstandards erhaltene Löschparameter sind das Kanalverhältnis des externen Standards (*ESCR*), der Spektrale Index des externen Standards (*SIE*) bzw. Standardquenchnparameter (*SQP(E)*), d.h. der Endpunkt des Comptonelektronenspektrums, oder die Horrocks-Zahl (*H#*), d.h. die Verschiebung des Wendepunktes des Comptonelektronenspektrums. Mit Hilfe der Analyse des Spektrums oder des Verlaufes der Comptonkante im Spektrum ist es zudem möglich, zwischen chemischem Löschen und Farblöschen zu unterscheiden und Mehrphasensysteme zu entdecken.

Kalibrierungen

Die vorzunehmenden Kalibrierungen beschränken sich auf die Ermittlung von Löschkorrekturen zur Nachweiswahrscheinlichkeit einzelner Nuklide. Da in den meisten Fällen Proben mit nur einem bekannten Radionuklid untersucht werden, kann auf eine Energiekalibrierung verzichtet werden.

Die Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierungen werden für jedes Messgerät, jedes Nuklid und für jede der verwendeten Szintillatorlösungen vorgenommen. Als Löschagens für chemisches und Farblöschen dienen Tetrachlorkohlenstoff sowie Salpetersäure.

Es werden die Szintillatorlösungen Quicksafe A, Aquasafe 500 (beide *Fa. Zinsser Analytic*) sowie Optiphase Hisafe (*Fa. Perkin Elmer*) verwendet.

Zur Kalibrierung werden aus Lösungen bekannter Aktivität der zu bestimmenden Radionuklide Strontium-85 und Yttrium-88 hergestellte Kalibrierpräparate verwendet. Dazu werden je 10 Präparate mit jeweils 1 mL Standard-Lösung und je 10 mL Szintillatorlösung hergestellt. Die Proben werden anschließend zur chemischen Löschung mit unterschiedlichen Mengen, von 0 bis 225 μL , Tetrachlorkohlenstoff bzw. 8 M Salpetersäure versetzt.

Anschließend werden an den Messgeräten Quantulus und TriCarb die Zählraten der Präparate in den ausgewählten Messfenstern als Funktion des entsprechenden Löschparameters (*SIE* bzw. *SQP*) ermittelt.

Die Nachweiswahrscheinlichkeit ε , die eine Funktion des Löschparameters ist, wird aus der Nettozählrate R_n , der Emissionswahrscheinlichkeit p_r und der bekannten Aktivität A im Kalibrierpräparat berechnet:

$$\varepsilon = \frac{R_n}{A \cdot p_r} \quad (2.3)$$

Im Falle einer nuklidspezifischen Kalibrierung vereinfacht sich Gleichung (2.3) zu:

$$\varepsilon_{\text{nuklidspezifisch}} = \frac{R_n}{A}. \quad (2.4)$$

Die Kalibrierung erfolgt durch Anpassen einer Boltzmann-Funktion an die ermittelten Werte, woraus sich folgende Abhängigkeit zwischen Nachweiswahrscheinlichkeit und Quenchparameter ergibt:

$$\varepsilon = x_0 + dx \cdot \ln \left[\frac{a_1 - SQP}{SQP - a_2} \right], \quad (2.5)$$

mit x_0 , dx , a_1 und a_2 als feststehenden Parametern der resultierenden Boltzmann-Funktion. Für die Kalibrierung des TriCarb-Messgerätes wird unter Verwendung der SIE-Werte analog verfahren. Durch Einsetzen des vom Messgerät ausgegebenen SQP- bzw. SIE-Wertes kann zu jeder Probe die Nachweiswahrscheinlichkeit berechnet werden (Abbildung 10 u. Abbildung 11).

Alle weiteren Kalibrierungen für die Szintillatorlösung Quicksafe A, die Cerenkov-Fenster (Kanäle 1-500 bzw. 0-500) sowie für Yttrium-88 finden sich im Anhang.

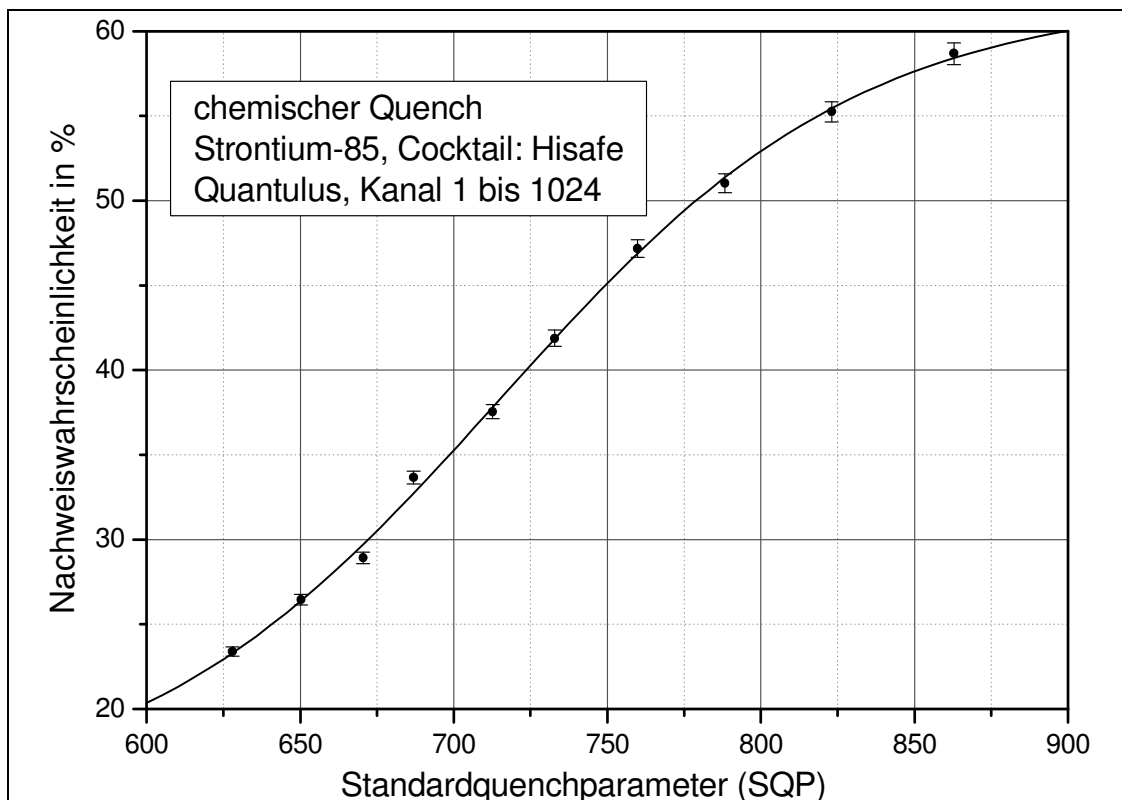


Abbildung 10: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung für Strontium-85 in Szintillationslösung Optiphas HiSafe, Gerät: Quantulus, Kanäle 1-1024.

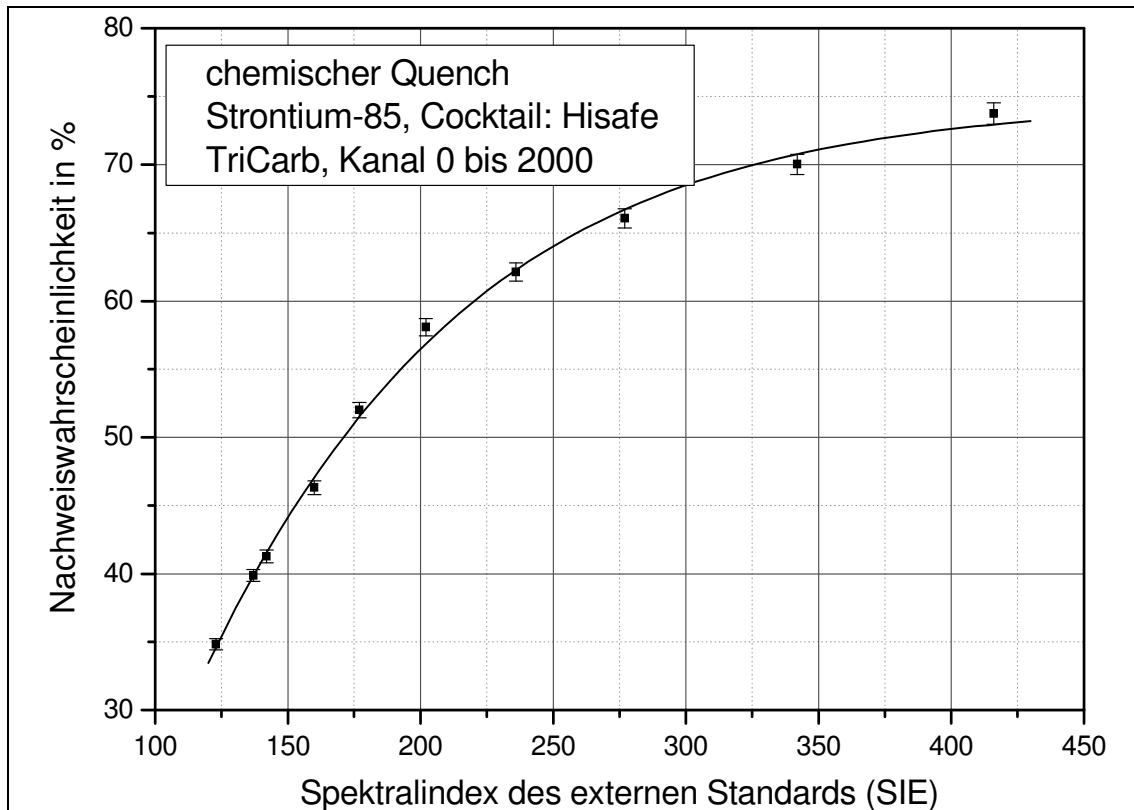


Abbildung 11: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung für Strontium-85 in Szintillationslösung Optiphase HiSafe, Gerät: TriCarb, Kanäle 0-2000.

2.1.3 Cerenkov-Zähler

Cerenkov-Strahlung entsteht, wenn sich ein geladenes Teilchen durch ein lichtdurchlässiges Medium, wie Wasser oder Kunststoff, mit einer höheren Geschwindigkeit v_p bewegt, als der Phasengeschwindigkeit des Lichtes in dem betreffenden Medium entspricht. In diesem Fall gilt:

$$v_p > \frac{c_0}{n_r}, \quad (2.6)$$

mit c_0 als Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und n_r als Brechungsindex des Mediums. Die Strahlung wird dabei auf einem Konus in Flugrichtung des Teilchens emittiert, ähnlich dem Machschen Kegel von Flugkörpern, die sich mit Überschallgeschwindigkeit fortbewegen. Durch Messung des Öffnungswinkels ϕ , den der Konus mit dem Richtungsvektor des Teilchens bildet, ließe sich anhand des Zusammenhangs

$$\cos \phi = \frac{c_0}{v_p \cdot n_r} \quad (2.7)$$

die Geschwindigkeit v_p und damit die Energie des Beta-Teilchens bestimmen.

Die Wellenlänge der Cerenkov-Strahlung liegt abhängig von Teilchenenergie und Medium im Bereich zwischen 300 und 700 nm, wobei die Anzahl der Photonen einer bestimmten Wellenlänge λ proportional zu λ^{-3} abnimmt. Dieser Schwerpunkt der Verteilungsfunktion im kurzwelligen Bereich erklärt das charakteristische blaue Leuchten, durch das Cerenkov-Strahlung bei hohen Aktivitäten in Erscheinung tritt.

In Wasser ($n_r = 1,33$) tritt der Cerenkov-Effekt bei Elektronen ab einer Schwellenenergie von 263 keV auf. Die Photonenausbeute hängt dabei von der Maximalenergie der Beta-Strahlung bzw. dem Anteil der mit einer Energie oberhalb der Schwellenenergie emittierten Teilchen ab (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Zahl der pro Beta-Teilchen emittierten Cerenkov-Photonen (in Wasser)[27].

E_{\max, β^-}	Zahl der Photonen
0,75 MeV	< 50
1,0 MeV	200
2,0 MeV	700

Daher lässt sich Cerenkov-Strahlung zur Messung der Aktivität von beta-strahlenden Radionukliden verwenden, sofern die Maximalenergie der Beta-Strahlung über 500 keV liegt (die mittlere Energie der Beta-Teilchen eines Nuklids liegt bei etwa einem Drittel der Maximalenergie).

Zur Messung der Cerenkov-Strahlung kann ein normaler Flüssigkeitsszintillationszähler verwendet werden, wobei Wasser als Szintillationslösung dient. Bei Verwendung von Beta-Messgeräten mit zwei Proben-Photomultipliern (z.B. Quantulus) empfiehlt es sich aufgrund der anisotropen Ausbreitung dieses Lichts, die Koinzidenzschaltung zu deaktivieren [28]. Zählfläschchen aus Polyethylen anstelle von solchen aus Glas verbessern die Lichtausbeute und reduzieren die Nulleffektzählrate.

Radiochemisch gesehen liegt der Vorteil der Cerenkov-Zählpräparate darin, dass sie sich nach der Messung auch noch für andere Messverfahren - z.B. Elektroplattierung - aufarbeiten lassen, was nach Zugabe von Szintillationscocktail unmöglich ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass bei Cerenkov-Messungen kein

chemisches Löschen auftritt, sondern nur Farblöschen, welches sich bei Farbigkeit der Messlösung bereits vor der Messung erkennen und eventuell vermeiden lässt. Da der Cerenkov-Effekt vorzugsweise bei Beta-Strahlung mit hohen Energien auftritt, besteht die Möglichkeit, geringe Aktivitäten eines Radionuklides mit hoch-energetischer Beta-Strahlung neben einem Radionuklid mit wesentlich höherer Aktivität, aber niederenergetischer Beta-Strahlung nachzuweisen. Mit Hilfe der Cerenkov-Strahlung lässt sich so beispielsweise Yttrium-90 ($E_{\beta, \max} = 2,24 \text{ MeV}$) neben Strontium-90 ($E_{\beta, \max} = 0,5 \text{ MeV}$) und Strontium-85 ($E_{\beta, \max} = 0,5 \text{ MeV}$) in einer wässrigen Probe in einem Zählfläschchen ohne weitere Probenvorbereitung bestimmen, da die Nachweiswahrscheinlichkeit von Strontium-90 nur 0,5% beträgt (Quantulus) und die Nachweiswahrscheinlichkeit von Strontium-85 nur 0,3%, die Nachweiswahrscheinlichkeit von Yttrium-90 dagegen etwa 70% (Abbildung 12).

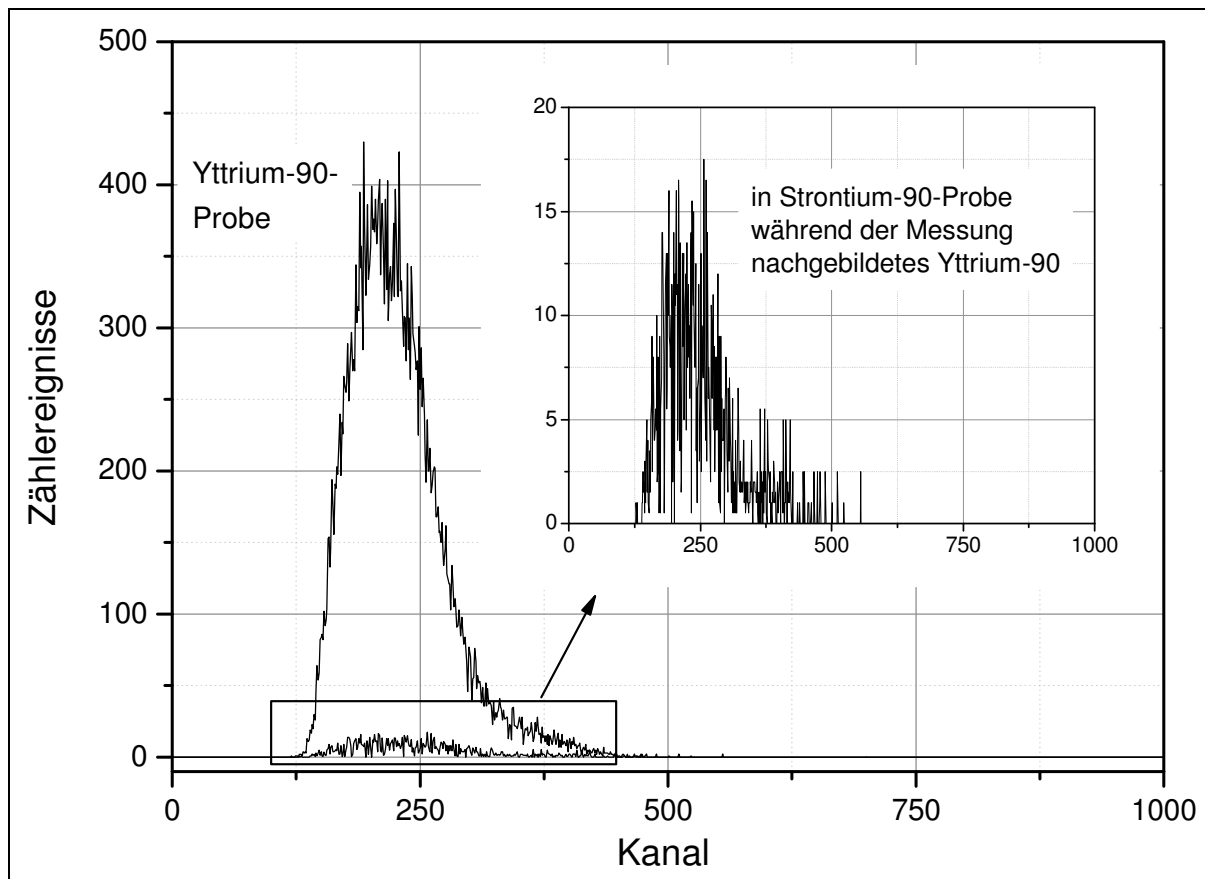


Abbildung 12: Cerenkov-Spektren von Yttrium-90 und Strontium-90 (Messzeit: jeweils 240 Minuten); die Messungen erfolgten nach Trennung einer Strontium/Yttrium-90-Lösung im radioaktiven Gleichgewicht; das Spektrum der Strontium-90-Probe entsteht durch während der Messung nachgewachsenes Yttrium-90.

2.2 Gamma-Spektrometrie

2.2.1 Gamma-Strahlung

Gamma-Strahlung tritt als direkte oder verzögerte Begleiterscheinung von Kernumwandlungsprozessen auf (Abbildung 13), in deren Folge der Kern überschüssige Energie enthält, die nicht durch Ausstoß von Materie abgebaut wird, sondern durch Umstellung quantenmechanischer Parameter und Emission elektromagnetischer Strahlung (Modell des elektromagnetischen Multipols). Die für den emittierenden Kern - im Sinne von Nuklid - charakteristische Energie dieser Strahlung ermöglicht bei Verwendung von geeigneten Messgeräten die Identifizierung der in einer Probe enthaltenen Radionuklide. Durch integrierende Messungen in definierten Energiebereichen lässt sich außerdem der Gehalt aller so identifizierten Radionuklide in der Probe bestimmen.

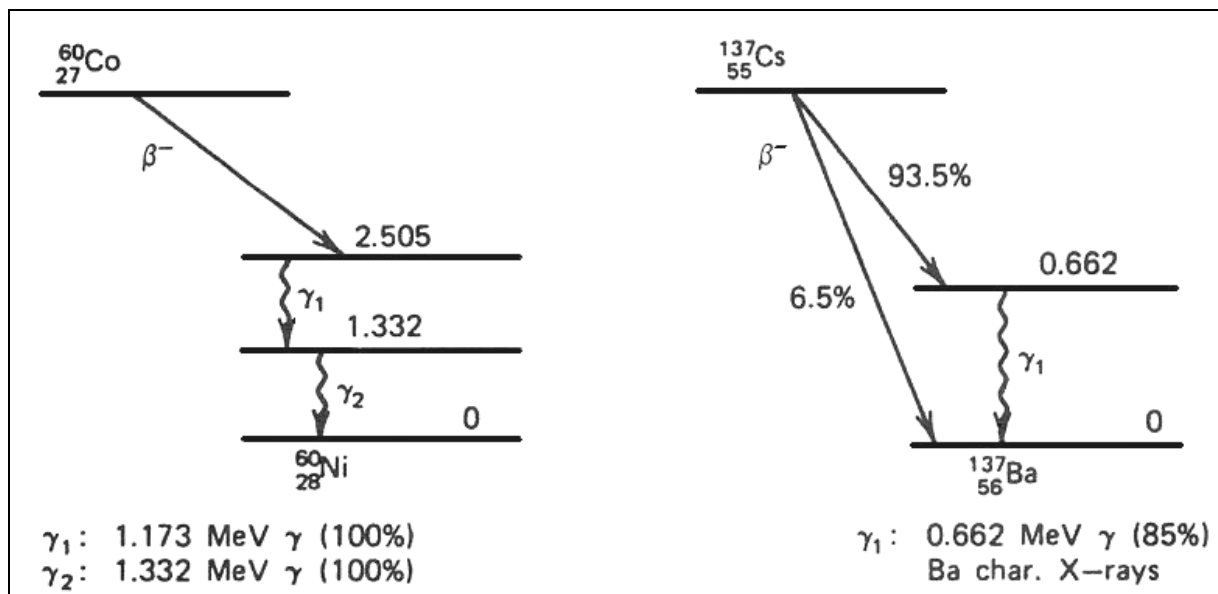


Abbildung 13: Energiediagramme für den Zerfall von Cobalt-60 und Cäsium-137 (Energien in MeV); nach [29].

Die Absorption von Gamma-Strahlung in Materie beruht hauptsächlich auf ihrer Wechselwirkung mit den Elektronen des Absorbermaterials. Eine hohe Elektronendichte ist daher eine grundlegende Eigenschaft sowohl von solchen Materialien, die bei der Abschirmung, als auch von solchen, die in Instrumenten für den Nachweis und die Erfassung von Gamma-Strahlung Verwendung finden. Von entscheidender Bedeutung für das Absorptionsverhalten ist neben der Energie der Strahlung die Ordnungszahl Z des Absorbers (s. Abbildung 14). Im Energiebereich zwischen etwa 200 und 600 keV ist der Comptoneffekt dominierender Absorptionseffekt in den

meisten Absorbern, wobei die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten dieses Phänomens proportional zur Ordnungszahl des Absorbers ist.

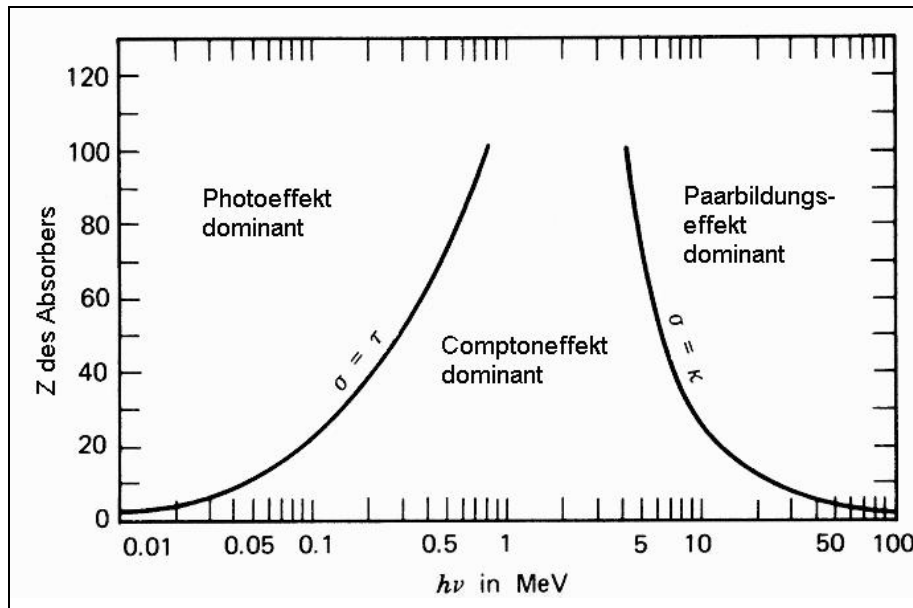


Abbildung 14: Die relative Bedeutung der drei wichtigsten Wechselwirkungsarten von Gamma-Strahlung mit Materie. Die Kurven zeigen diejenigen Werte von Z und $h\nu$, für die die benachbarten Effekte gleich wahrscheinlich sind.

Unterhalb von etwa 200 keV überwiegt in den meisten Absorbermaterialien der Photoeffekt, dessen Auftrittswahrscheinlichkeit mit Z^5 ansteigt. Ab einer Gamma-Energie von etwa 4 MeV dominiert der Paarbildungseffekt mit einer Auftrittswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von Z^2 .

Eine hohe Ordnungszahl ist somit Voraussetzung dafür, dass in einem Absorber überhaupt Wechselwirkungen in nachweisbarem Rahmen stattfinden. Für den Einsatz in Detektoren ist es jedoch darüber hinaus erforderlich, dass die bei der Absorption eines Quants im Material erzeugten Informationsträger möglichst rasch und vollständig gesammelt und in zählbare elektronische Signale umgewandelt werden können.

Während in vielen Detektorsystemen, wie Ionisationskammer, Geiger-Müller-Zählrohr u.ä., sowie in Halbleiterdetektoren starke elektrische Felder zur Erfassung der primären, durch Ionisation erzeugten, Ladungssträger verwendet werden, beruht die Informationsübertragung in Szintillationsdetektoren auf einer Kombination elektronischer und optischer Anregungs- und Abregungsprozesse.

Der wahrscheinlich am häufigsten eingesetzte Gamma-Detektor, der Thallium-dotierte Natriumiodid-Detektor (NaI(Tl)-Detektor), gehört zu letzterem Typus. Hier wandelt ein NaI-Einkristall die Energie absorbierter Gamma-Quanten in eine

entsprechende Anzahl niederenergetischer Photonen um (Szintillation), die mit Hilfe eines Photoelektronenvervielfachers erfasst und in elektronische Impulse überführt werden. Neben der erforderlichen hohen Zählausbeute besitzt er die Vorteile verhältnismäßig einfacher, kostengünstiger Herstellung, Handhabung und Wartung. Für einfache quantitative Fragestellungen, d.h. Messungen im Zusammenhang mit einem einzelnen bekannten Nuklid (v.a. Einlinienstrahlern) ist der NaI-Detektor das Messgerät der Wahl. Messungen von Nukliden, die mehrere interferierende Gamma-Linien besitzen, sowie qualitative Bestimmungen von Nuklidgemischen sind jedoch aufgrund der geringen Energieauflösung mit hohen Ungenauigkeiten verbunden (Abbildung 15).

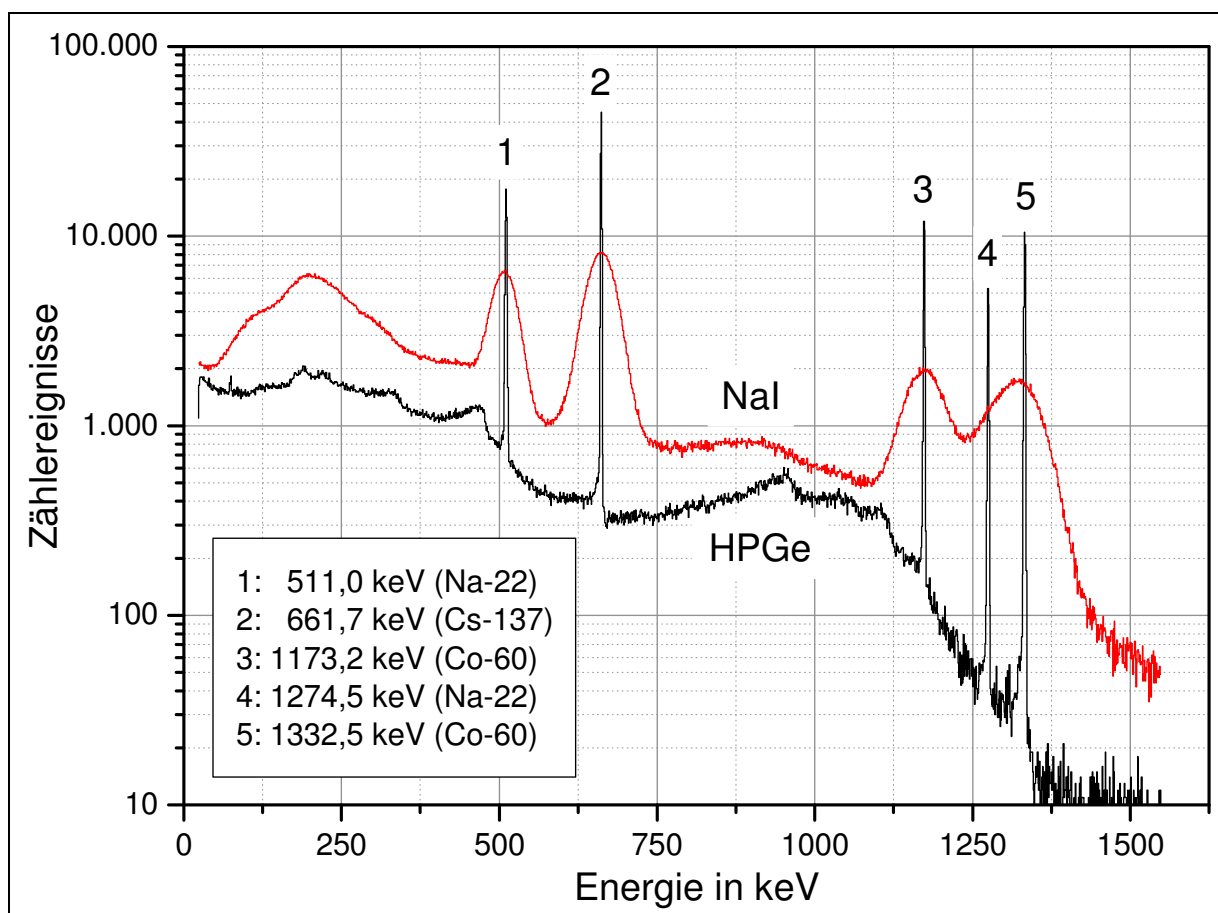


Abbildung 15: Gammaspektrum einer Multinuklidquelle bestehend aus Natrium-22, Cobalt-60 und Cäsium-137, aufgenommen an einem NaI- sowie einem HPGe-Detektor unter gleichen Bedingungen (Messzeit: 600 s; Abstand: 5 cm). Im NaI-Spektrum erscheinen die Signale 4 und 5 als ein Signal, Signal 3 ist nur teilweise aufgelöst. Für Signal 2 liefert der NaI jedoch eine fünfmal größere Signalfäche als der HPGe-Detektor.

In der hochauflösenden Gamma-Spektrometrie kommen daher fast ausschließlich Halbleiterdetektoren, insbesondere Reinst-Germanium-Detektoren (*High-Purity-Germanium*-, HPGe-Detektoren) zum Einsatz. Aufgrund der besonderen Eigenschaften der Halbleiter-Kristalle erzielen diese Detektoren Energieauflösungen, die

diejenigen der Festkörperszintillationsdetektoren um eine Größenordnung übertreffen. Auf der anderen Seite bedingt jedoch die geringere Ordnungszahl des Germaniums gegenüber der des Iods eine niedrigere Elektronendichte und somit eine deutlich geringere Nachweiswahrscheinlichkeit, was sich nur durch Erhöhung der Messzeiten kompensieren lässt. Darüber hinaus ist die hervorragende Energieauflösung der HPGe-Detektoren durch einen entsprechenden Mehraufwand bei Anschaffung, Wartung und Betrieb erkauft.

Da die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Proben in vielen Fällen Nuklidgemische bzw. Mehrlinienstrahler enthielten, wurden gammaspektrometrische Messungen ausschließlich an einem HPGe-Detektor durchgeführt.

2.2.2 Aufbau und Funktionsweise des Messsystems

Die Abbildung 16 zeigt den schematischen Aufbau eines gängigen Reinst-Germanium-Messsystems:

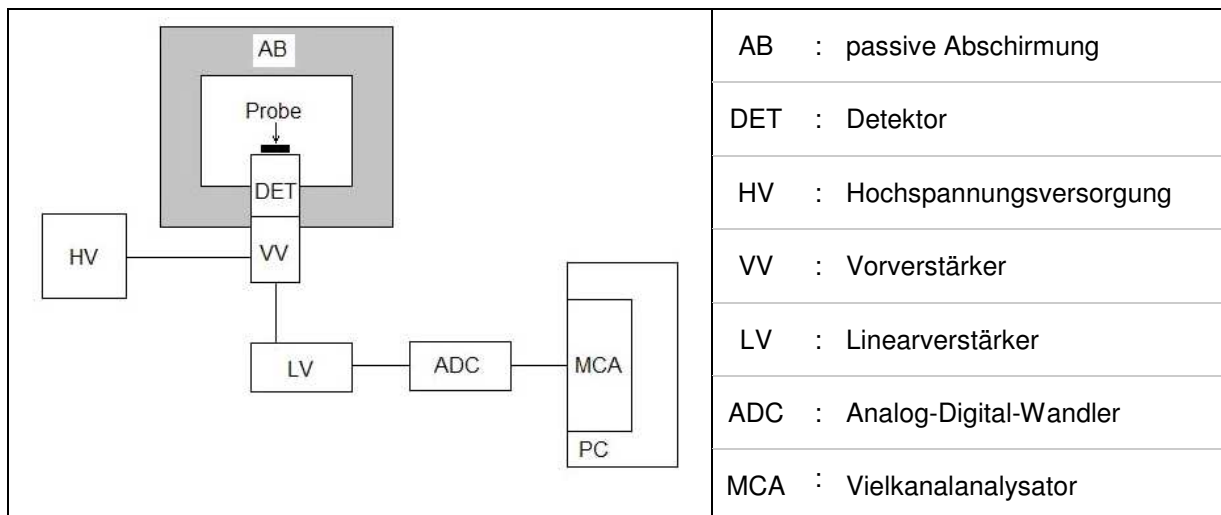


Abbildung 16: Schematischer Aufbau des Reinst-Germanium-Detektors.

Vereinfacht ausgedrückt handelt es sich beim HPGe-Detektortyp um eine in Sperrrichtung geschaltete Halbleiterdiode (s. Abbildung 17a). Die ladungsträgerarme Zone – und damit das aktive Volumen – erstreckt sich dabei praktisch über die gesamte Diode, die aus einem Einkristall aus hochreinem Germanium (HPGe) besteht. Das zur Herstellung der Einkristalle verwendete Germanium wird in aufwendigen Verfahren soweit gereinigt, dass in einem Kubikzentimeter Germanium (ca. $4,4 \times 10^{22}$ Ge-Atome) lediglich noch 10^9 Fremdatome enthalten sind. Diese

verbliebenen Verunreinigungen sind entweder überwiegend Elektronenakzeptoren oder -donoren und lassen sich im Sinne der Halbleitertechnologie als intrinsische Dotierung interpretieren. Je nach der Restverunreinigung eines Einkristalls unterscheidet man zwischen *p-type* (*positive*, entspricht Akzeptor-Dotierung) und *n-type* (*negative*, entspricht Donor-Dotierung) HPGe. Aufgrund der extrem geringen Konzentrationen wurden auch die Bezeichnungen *π -type* bzw. *ν -type* HPGe eingeführt. Des Weiteren wird nach der verwendeten Kristallform zwischen scheibenförmigen, "planaren", und zylinderförmigen, "koaxialen", Detektoren unterschieden. Daraus leiten sich eine Reihe verschiedener Ausführungen für Detektoren mit unterschiedlichen Eigenschaften ab: planare n-type Detektoren sind speziell für die Messung von sehr niederenergetischer Röntgen- und Gammastrahlung geeignet. Demgegenüber besitzen koaxiale HPGe-Detektoren aufgrund ihres großen Volumens über einen großen Energiebereich eine hohe Nachweiswahrscheinlichkeit für Gammastrahlung.

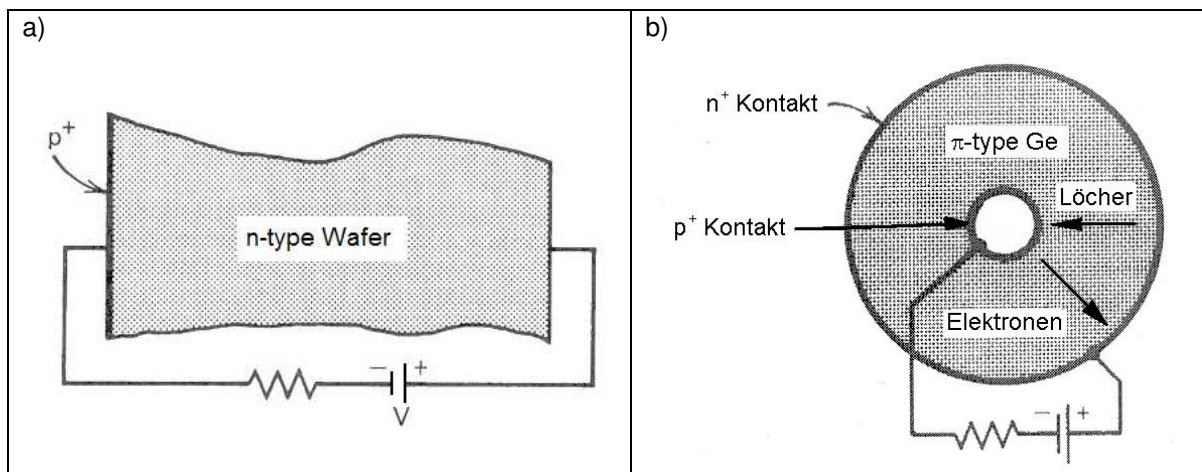


Abbildung 17: a) in Sperrrichtung geschalteter n-type Halbleiterdetektor. b) Querschnitt eines koaxialen p-type HPGe-Detektors (nach [29]).

Die elektrischen Kontakte werden durch Aufdampfen von Metallen oder Ionenimplantation hergestellt. Derjenige Kontakt, der der entgegen gesetzten Dotierung des Kristalls entspricht, stellt gleichzeitig n- bzw. p-Schicht der Diode dar und wird als Gleichrichterkontakt bezeichnet. Da die elektrischen Kontakte in diesem Zusammenhang meist als Schichten mit ungewöhnlich hoher Dotierung aufgefasst werden, wurden zur Unterscheidung die Bezeichnungen n^+ und p^+ eingeführt (z.B. in Abbildung 17b: n^+ als Gleichrichterkontakt eines π -type HPGe-Kristalls).

Vor allem durch die aufwendigere Ionenimplantation lassen sich Kontakte von nur wenigen hundert Nanometern Tiefe erzeugen. Dadurch verringert sich die Totschicht,

das heißt der äußere Bereich, den die Strahlung durchqueren muss, um zum aktiven Messvolumen zu gelangen. Je dünner diese Totschicht ist, desto effizienter wird die Detektion niederenergetischer Photonen im Bereich von 1 bis ca. 100 keV.

Die Funktionsweise des HPGe-Detektors ähnelt im Ansatz derjenigen eines gasgefüllten Proportionalzählers. Die an den Elektroden anliegende Spannung von wenigen kV vergrößert und stabilisiert die Verarmungszone und etabliert ein starkes E-Feld im gesamten Kristall. In der Verarmungszone absorbierte Photonen erzeugen Elektronen/Defektelektronen-Paare (Elektronen/"Loch"-Paare), deren Anzahl direkt proportional zur deponierten Energie ist. Die Elektronen/Loch-Paare werden im E-Feld getrennt und driften zu den Elektroden. Dort erzeugen sie einen Ladungspuls, der von einem Feldeffekttransistor (FET) vorverstärkt wird.

Der Vorverstärker (VV) leitet den Impuls an den Linearverstärker (LV) weiter, wo das Signal weiter verstärkt und in eine für den ADC verarbeitbare Form gebracht wird. Im ADC wird das Signal entsprechend seiner Amplitude in einen Binärcode umgewandelt. Der MCA registriert, wie häufig jeder Binärcode während einer Messung vorkommt und aktualisiert permanent die zum Code gehörende Speicheradresse (Kanal). Das Auslesen des MCA und die Darstellung der Impulshöhendiagramme bzw. Spektren erfolgt mit einem PC.

Zur Erzeugung eines Elektron/Loch-Paares in Germanium ist bei -180°C eine Energie von etwa 3 eV nötig; im Vergleich zu Zählrohren (ca. 35 eV zur Erzeugung eines Ionenpaares in Gasen) und Szintillationszählern (ca. 100-120 eV zum Lösen eines Photoelektrons aus der Photokathode eines Photomultipliers) resultiert somit für HPGe-Detektoren eine deutlich höhere Zahl an Ladungsträgern je absorbiertem eV.

Das hohe Auflösungsvermögen beruht zum einen auf der annähernd gleichen Driftgeschwindigkeit von Elektronen und Defekt-Elektronen, d.h. die vollständige Erfassung der Ladungsträger geschieht sehr rasch und die Vorderflanke (*leading edge*) des im Vorverstärker anlaufenden Impulses ist steiler als in allen anderen Gamma-Messsystemen. Je steiler diese Flanke ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich die an den angeschlossenen Linearverstärker geleiteten Impulse zweier aufeinander folgender Absorptionen überlagern (sog. *pile-up*). Bei sich überlagernden Impulsen werden die Amplituden nicht korrekt bestimmt, so dass letztlich die beiden Ereignisse falschen Gammaenergien zugeordnet werden. Zum

anderen trägt zum hohen Auflösungsvermögen bei, dass aufgrund der hohen Reinheit des Kristalls die Rekombinationsrate der Ladungsträger auf dem Weg zu den Elektroden vernachlässigbar klein ist. Dies führt dazu, dass bei vollständiger Absorption von Photonen mit identischer Energie jeweils nahezu identische Impulshöhen gemessen werden und sich somit der zugehörige Peak im Pulshöhendiagramm des Vielkanalanalysators über eine sehr geringe Anzahl Kanäle erstreckt.

Die annähernd gleiche Geschwindigkeit von positiven und negativen Ladungsträgern bildet auch den wesentlichsten Unterschied zum Proportionalzähler, in dem die langsamen Molekülkationen nur teilweise zur Impulserzeugung beitragen und außerdem Hauptgrund für die Totzeitproblematik sind. Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang, dass bei der Messung hoher Aktivitäten an Halbleiter-Detektorsystemen die Totzeit nicht aus einer Überlastung oder vielmehr "Überflutung" des Detektorvolumens durch Ladungsträger rasch aufeinander folgender Absorptionsprozesse resultiert, sondern aus einer "Lähmung" der AD-Wandler durch die Menge der zu analysierenden Impulse.

Zur Unterdrückung von thermischen Strömen wird der Kristall während der Messung mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Durch eine passive Abschirmung aus etwa 10 Zentimetern Blei wird der Nulleffekt reduziert, zur Absorption von Bremsstrahlung und charakteristischer Röntgenstrahlung des Bleis befinden sich auf der Innenseite der Abschirmung je eine Schicht aus wenige Millimeter dickem Zinn- und Kupferblech.

2.2.3 Kalibrierung des Reinst-Germanium-Detektors

Die Kalibrierung eines Gammadetektors hinsichtlich Energie und Nachweiswahrscheinlichkeit (*efficiency*) fällt sehr unterschiedlich aus. Der Grund ist, dass der Zusammenhang zwischen Energie der Gammastrahlung und ihrem entsprechenden Signal im Spektrum nahezu linear ist. Der Zusammenhang zwischen der Aktivität eines gammastrahlenden Nuklids und der Fläche des zugehörigen Signals im Spektrum jedoch ist weitaus komplexer. Bei beiden Kalibrierungen konzentriert man sich auf die so genannten Photopeaks im Spektrum. Diese Signale entsprechen den im Detektor erfolgten direkten Photoeffekten sowie den von Photoeffekten gefolgt multiplen Comptonstreuungen, d.h. Absorptionen, bei denen einzelne Photonen ihre

gesamte Energie im Detektor deponiert haben. Aus diesem Grund werden Photopeaks häufig auch als *full-energy-peaks* bezeichnet. Bei der Energiekalibrierung setzt man diese Maxima gleich den Gammaenergien des zur Kalibrierung verwendeten Nuklids und erzeugt aus den Wertepaaren Kanal/Gammaenergie eine Kalibrierfunktion, im einfachsten Fall durch eine Ausgleichsgerade, häufiger jedoch durch Anpassen eines Polynoms zweiter Ordnung. Aufgrund seines unspezifischen Charakters ist das Comptonkontinuum zur Kalibrierung ungeeignet.

Für die Energiekalibrierung ist es unerheblich, wie viele der von der Quelle emittierten Quanten tatsächlich den Detektor erreicht haben und dort auch absorbiert wurden, da dies lediglich die Signalfäche nicht aber die Position des Photopeaks im Spektrum beeinflusst.

Faktoren wie Geometrie und Zusammensetzung der Probe, ihr Abstand vom Detektor und die Nachweiswahrscheinlichkeit der Quanten im Detektor spielen jedoch eine entscheidende Rolle, wenn ein Zusammenhang zwischen den während einer definierten Messzeit im Detektor absorbierten Gammaquanten, d.h. der Signalfäche eines Photopeaks, und der im selben Zeitraum tatsächlich von der Quelle emittierten Quanten, d.h. letztendlich der Aktivität der Probe, hergestellt werden soll. Unter anderem sind dabei die folgenden Parameter zu berücksichtigen:

- die Häufigkeit, mit der Gammaquanten einer bestimmten Energie beim Zerfall des betrachteten Nuklids emittiert werden
- die Beschaffenheit der Probe: Absorption und Compton-Streuung von Gammastrahlung treten auch in der Probe selbst auf, ihr Einfluss ist in einer wässrigen Probe geringer als beispielsweise in einer festen Probe mit hohem Anteil an Elementen mit großem Z
- die Geometrie der Probe: die Emission von Gammaquanten aus einem Kern erfolgt in alle drei Raumrichtungen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit. Da der Detektor nur ein kleines Volumen in dieser kugelförmigen Verteilung einnehmen kann, muss beim Vergleich von zwei Proben dieses Volumen identisch sein, d.h. die Proben müssen die gleiche Geometrie haben. Eine punktförmige Quelle, die direkt auf dem Detektorkopf aufliegt (*close-on-Messung*) wird eine höhere Efficiency liefern als eine großvolumige Probe, in der die Radionuklide homogen verteilt sind.

Die Berücksichtigung sämtlicher Parameter bei der Kalibrierung und die Eliminierung potentieller Fehlerquellen erfordert für gewöhnlich eine Reihe umfangreicher Vorarbeiten (Bestimmung von Schwächungskoeffizienten, Herstellung von Volumenstandards unterschiedlicher Größe und Zusammensetzung etc.). Ein Teil dieses Aufwands entfällt jedoch, wenn die Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung mit einem Standard erfolgt, der die gleichen Eigenschaften hat wie die zu messenden Proben bzw. wenn sich alle Proben in die gleiche Form überführen lassen, beispielsweise in wässrige Lösungen mit einem festgelegten Volumen.

Da im Verlauf dieser Arbeit größtenteils quantitative Bestimmungen von Volumenproben in 20 mL PE-Schraubdeckelgefäßen (*scintillation vials*) durchgeführt werden, wird eine Nachweiswahrscheinlichkeitkalibrierung nur für solche Proben vorgenommen.

Zur nuklidspezifischen Nachweiswahrscheinlichkeitkalibrierung wird eine definierte Menge einer entsprechenden Standardlösung in ein 20 mL Vial eingewogen, mit Wasser auf 20 mL aufgefüllt und 5 Tage im *close-on*-Modus an einem HPGe-Detektor gemessen. Eine zweite Kalibrierung mit 6,5 cm Abstand der Kalibrierquelle zum Detektor wird vorgenommen, um Proben mit hoher Aktivität messen zu können.

In den erhaltenen Spektren werden mit Hilfe der Software *GammaW* [30] die Peakflächen der zum Nuklid gehörenden Photopeaks bestimmt und anhand von Gleichung (2.8) die Photopeakefficiency bestimmt:

$$\varepsilon_{ph} = \frac{F}{A \cdot I_{\gamma} \cdot t_m}, \quad (2.8)$$

mit:

- ε_{ph} = Photopeakefficiency
- F = Peakfläche des Photopeaks
- A = Aktivität (in Bq) des betreffenden Nuklids
- I_{γ} = Emissionshäufigkeit der entsprechenden γ -Energie
- t_m = Messzeit (in Sekunden).

Die Aktivitätsbestimmung von Proben erfolgt dann nach Aufnahme eines Gammapektrums und Ermittlung der Peakflächen der entsprechenden Linien anhand Gleichung (2.9):

$$A = \frac{F}{\varepsilon_{ph} \cdot I_{\gamma} \cdot t_{mess}}. \quad (2.9)$$

Für die Aktivitätsbestimmung unbekannter Proben muss eine vollständige Nachweiswahrscheinlichkeitkalibrierung vorgenommen werden. Für diesen Zweck wird ein Kalibrierpräparat hergestellt, das eine Nuklidmischung mit Gamma-Linien im Energiebereich von 45,6 bis etwa 1332,5 keV enthält. Die Messung erfolgt über 5 Tage im close-on-Modus.

Die Kalibrierfunktion lässt sich durch Anpassen der folgenden empirischen Formel [31] an die Wertepaare von Gammaenergie E_γ und zugehöriger Efficiency ermitteln:

$$\varepsilon = \exp \left[\left(x_1 + x_2 \ln E_\gamma + x_3 (\ln E_\gamma)^2 \right) \frac{2}{\pi} \arctan \left(e^{x_4 + x_5 \ln E_\gamma + x_6 (\ln E_\gamma)^3} \right) - 25 \right], \quad (2.10)$$

wobei x_1 bis x_6 die Parameter der resultierenden Funktion darstellen (Abbildung 18).

Üblicherweise wird für diese Anpassung ein Polynom höherer Ordnung (6. bis 10. Ordnung) verwendet, was jedoch häufig den nachteiligen Effekt mit sich bringt, dass die resultierenden Funktionen im Bereich zwischen 100 und 1100 keV keinen linearen Verlauf, sondern ein bis zwei Wendepunkte aufweisen. Polynome ungerader Ordnung ergeben zudem einen zu steilen Anstieg der Efficiency im hochenergetischen Bereich ab etwa 1500 keV.

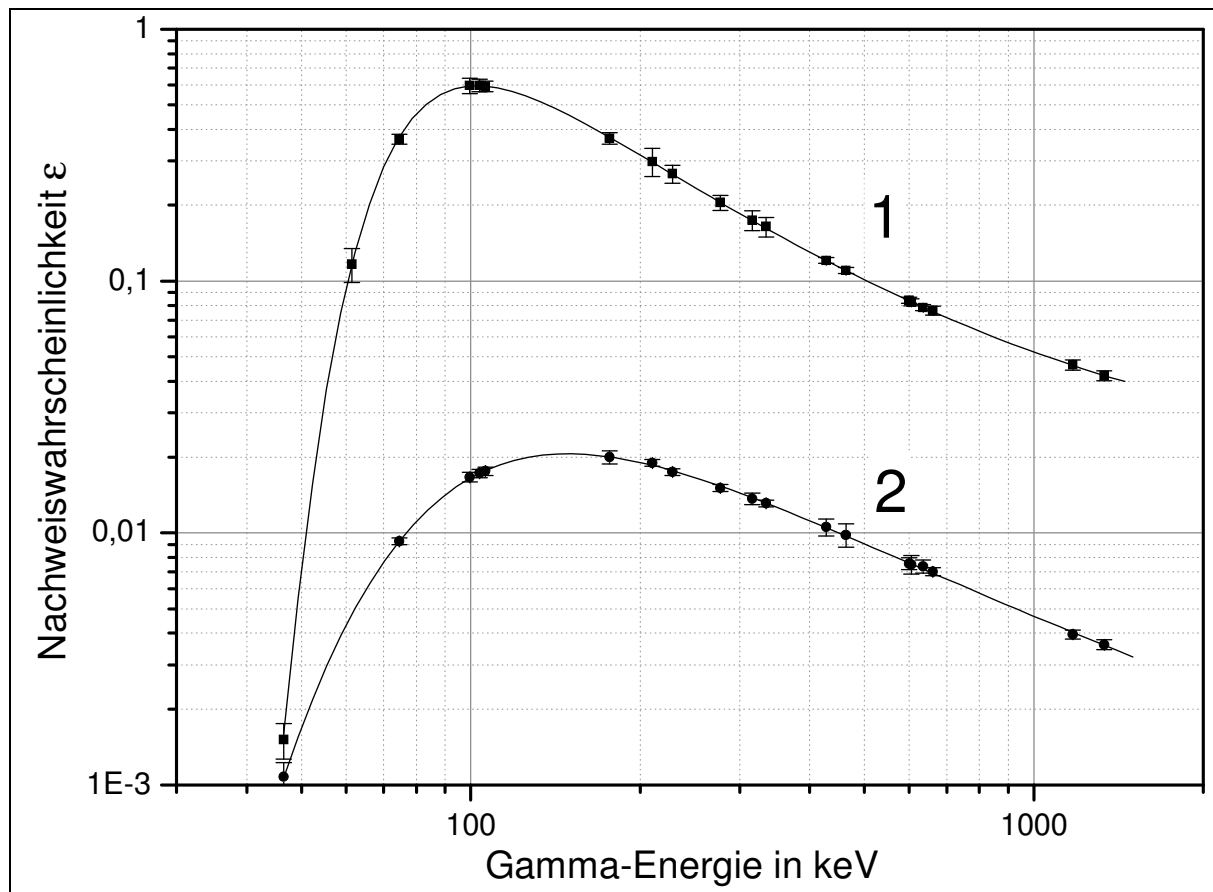


Abbildung 18: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierungen für zwei koaxiale p-type HPGe-Detektoren, 1) Wasser, Vial-Geometrie; 2) Wasser, 1 Liter-Ringschalen-Geometrie.

Zusätzlich zur Energie- und Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung führen kommerzielle Auswerteprogramme in Gamma-Spektren eine Halbwertbreitenkalibrierung durch. Die Halbwertbreite (FWHM, *full width at half maximum*) ist definiert als Breite eines Photopeaks auf halber Höhe seines Maximums.

Für die Tatsache, dass Gammalinien überhaupt eine gewisse Breite aufweisen, sind drei Effekte verantwortlich:

- Die Zahl der im Detektorkristall von Photonen gleicher Energie erzeugten Ladungsträger unterliegt statistischen Schwankungen.
- Die Effektivität der Ladungsträger-Trennung im Kristall ist nicht völlig konstant.
- Elektronisches Rauschen in der Signalverarbeitungskette.

Diese Effekte sind energieabhängig, so dass mit steigender Gamma-Energie die Halbwertbreite zunimmt. Zur Kalibrierung wird ein Polynom 2. Grades an die für

verschiedene Kanallagen experimentell ermittelten Halbwertbreiten angepasst (Gl. 2.11).

$$h = a + b \cdot K + c \cdot K^2 \quad (2.11)$$

mit: h = Halbwertbreite in Kanälen
 K = Kanalnummer
 a, b, c = Parameter des Polynoms.

Die Software benötigt die Halbwertbreitenkalibrierung für die Bestimmung von Peakflächen. Diese werden üblicherweise durch Anpassen einer Gauß-Funktion und deren Integration über einem dem Peak unterlegten stufenförmigen Kontinuumsuntergrund ermittelt. Auf diese Weise lassen sich auch sehr nahe nebeneinander liegende Peaks ohne Basislinientrennung noch getrennt auswerten, da zur Flächenermittlung eine ungestörte Flanke der Gauß-Funktion ausreicht. Den für diese Analyse benötigten Startparameter liefert die Halbwertbreite. Sie teilt dem Programm mit, über welchen Energiebereich sich ein Peak einer bestimmten Gammaenergie erstreckt. Dadurch lassen sich im Spektrum Peakmultipletts erkennen und auflösen. Auch bei der Ermittlung von Erkennungs- und Nachweisgrenzen spielt die Halbwertbreite eine Rolle.

2.3 Kristallstrukturanalyse

2.3.1 Kristallsysteme und Translationsgitter

Einem Kristall liegt ein Raumgitter zugrunde, in dem die einzelnen Bauteile (Atome, Ionen, Moleküle) periodisch in drei Raumrichtungen angeordnet sind.

Die kleinste geometrische Einheit eines solchen Gitters ist die Elementarzelle. Aus dieser kann durch Translation das Gitter aufgebaut werden.

Alle bekannten Kristallstrukturen lassen sich einem der sieben so genannten Kristallsysteme zuordnen. In Tabelle 2 sind die Kristallsysteme mit den geometrischen Eigenschaften, den Gitterparametern, der jeweiligen Elementarzelle aufgeführt. Die Parameter a , b und c beschreiben die Achsenabschnitte, α , β und γ die Winkel des zugehörigen Koordinatensystems. Zur Konstruktion der Elementarzelle genügt bereits die Kenntnis der jeweiligen Bestimmungsgrößen.

Tabelle 2: Kristallographische Koordinatensysteme (Kristallsysteme).

Kristallsystem	Gitterparameter	Bestimmungsgrößen
kubisch	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a
tetragonal	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, c
trigonal (rhomboedrisch)	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	a, α
hexagonal	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$	a, c
rhombisch	$a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c
monoklin	$a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma \neq 90^\circ$	a, b, c, γ
triklin	$a \neq b \neq c ; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

Als Unterarten zu diesen fundamentalen Gittern existieren außerdem sieben zentrierte Gitter (innenzentriert, allseits flächenzentriert bzw. basisflächenzentriert). Damit ergeben sich die 14 so genannten *Bravais*- oder Translationsgitter.

2.3.2 Raumgruppen

Aus Überlegungen zu Punktsymmetrioperationen und der Gruppentheorie lässt sich die Existenz von 32 kristallographischen Punktgruppen herleiten. Die Untersuchung aller möglichen Kombinationen dieser 32 Punktgruppen mit den Bravaisgruppen führt zu den 230 verschiedenen dreidimensionalen Raumgruppen [32,33]. Jeder bekannte Kristall kann in einer dieser Raumgruppen beschrieben werden.

In den *International Tables for Crystallography* sind die 230 Raumgruppen tabellarisch zusammengestellt [34]. Zu jeder Raumgruppe existiert hier eine Tafel mit den grundlegenden Informationen zu Raumgruppensymbol, wichtigsten Symmetrieelementen, Schoenflies-Symbol, Kristallklasse und Kristallsystem. Des Weiteren enthalten die Tafeln schematische Darstellungen des Symmetriegerüsts einer Elementarzelle sowie genaue Daten zu den allgemeinen und speziellen Punktlagen und den zugehörigen Reflexbedingungen. Eine Punktlage - auch als *Wyckoff-Position* bezeichnet - gibt die Koordinaten aller Punkte an, die durch die Wirkung der Symmetrioperation einer Raumgruppe auf einen Punkt innerhalb der Elementarzelle generiert werden. Die Zahl der auf diese Weise erzeugten symmetrieäquivalenten Punkte wird als Zähligkeit der Punktlage bezeichnet. Die möglichen Punktlagen einer Raumgruppe sind mit Buchstaben *a*, *b*, *c*... gekennzeichnet. Häufig wird dieses Symbol zusammen mit der Zähligkeit der Lage genannt, z.B. "Lage 48f" oder "Wyckoff-Position 48f" [33].

2.3.3 Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktometrie ist ein Verfahren zur Kristallstrukturbestimmung mittels Röntgenstrahlung. Es beruht auf dem von *Debye* und *Scherrer* bzw. *Hull* entdeckten Phänomen, dass nicht nur ein großer Einkristall, sondern auch eine Anhäufung von regellos durcheinander liegenden Kriställchen bei Durchstrahlung mit homogenen Röntgenstrahlen scharfe Röntgeninterferenzen liefern [35].

Nach dem *Huygens-Fresnelschen* Prinzip wirken bei der Röntgenbeugung in Festkörpern die Atome als Quellen von in alle Raumrichtungen ausgehenden Sekundärwellen [36]. Bei der regelmäßigen Atomanordnung im Kristallgitter ist nun zu beachten, dass periodische Wegunterschiede zwischen den benachbarten Beugungszentren auftreten, die sich in Phasenunterschiede umsetzen. Für die Intensität der in einer bestimmten Raumrichtung auftretenden und zu messenden Sekundärwellen gelten die Gesetze der Superposition sich überlagernder Wellen gleicher Wellenlänge, aber verschiedener Phasen. Die maximal mögliche, verstärkende Interferenz tritt auf, wenn die Phasendifferenz benachbarter Wellenzüge gerade ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt.

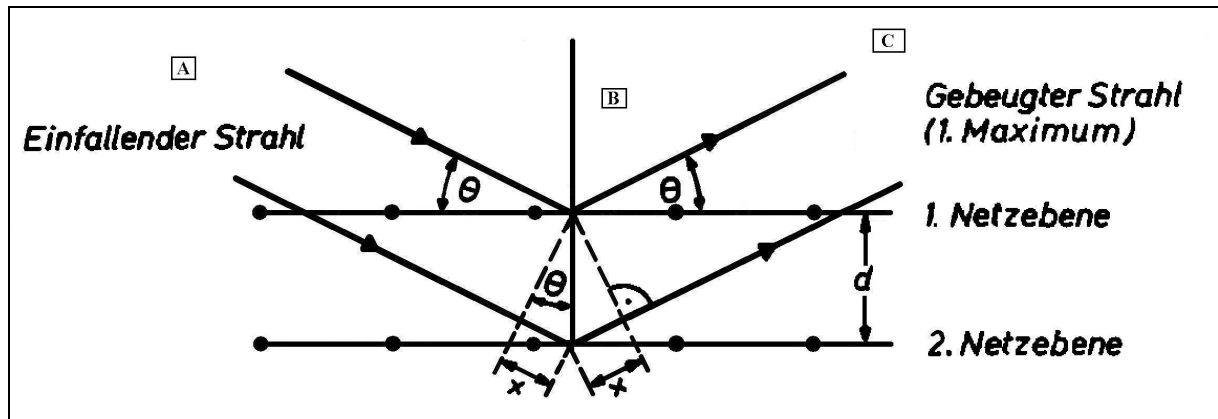


Abbildung 19: zur Herleitung der Bragg-Gleichung.

Der Primärstrahl (Wellenlänge λ) trifft unter dem Winkel θ auf die mit Atomen besetzten Kristallgitterebenen, die so genannten Netzebenen. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn der an der tiefer liegenden Netzebene (Netzebenenabstand d) reflektierte Strahl einen Gangunterschied von einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge, d.h. $n\lambda$, mit dem an der ersten Netzebene reflektierten Strahl bildet. Dieser Gangunterschied resultiert aus dem um $2x$ längeren Weg des unteren Strahls (Abbildung 19). Aus der Abbildung folgt unmittelbar, dass $\sin \theta = x/d$. Mit der Bedingung $2x = n\lambda$ ergibt sich die *Bragg-Gleichung*:

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (2.12)$$

Nur wenn der Primärstrahl unter dem durch die Gleichung definierten Bragg-Winkel θ auf die Netzebenen trifft, erfolgt verstärkende Interferenz.

In der Praxis werden für die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen Goniometer verwendet. In diesen ist die Strahlungsquelle fest installiert und die feinkristalline Probe wird als Flächenpräparat auf einem Probenhalter befestigt, der sich im Röntgenstrahl um θ dreht. Im Gang der Sekundärstrahlen befindet sich der Detektor, der während der Messung jeweils um 2θ - bezogen auf den Primärstrahl - bewegt wird (Bragg-Brentano-Geometrie).

Im Diffraktogramm ist dann die Intensität der Reflexe in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ dargestellt. Aus der Abfolge, Lage und Schärfe der Reflexe lassen sich Raumgruppe und Kristallinität der Substanz bestimmen bzw. berechnen.

2.3.4 Millersche Indizes

Zur Beschreibung der Netzebenenscharen, die die Reflexe hervorrufen und allgemein von Flächen in Kristallen, werden die so genannten Millerschen Indizes verwendet. Sie lassen sich herleiten, indem zunächst eine Kristallfläche durch die Achsenabschnitte angegeben wird, in denen sie die Achsen des kristallographischen Koordinatensystems schneidet ($ma : nb : oc$). Dabei sind m , n , und o ganze Zahlen und a , b und c die Gitterkonstanten der Elementarzelle. Definitionsgemäß wird dafür diejenige Ebene einer Schar verwendet, die dem Nullpunkt am nächsten liegt. Die reziproken Werte der Achsenabschnitte m , n und o entsprechen den Millerschen Indizes, d.h. $h = 1/m$, $k = 1/n$ und $l = 1/o$.

Ist für eine kristalline Substanz die Zugehörigkeit zu einer Raumgruppe geklärt, werden die Reflexe im Diffraktogramm mit den Indizes (hkl) der entsprechenden Netzebenen bezeichnet.

2.3.5 Die quadratische Braggsche Gleichung

In einem kubischen Kristall gilt für den Netzebenenabstand d einer bestimmten Fläche (hkl):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (2.13)$$

Durch Einsetzen in Gleichung (2.12) ergibt sich die quadratische Form der Braggschen Gleichung für kubische Kristalle:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2). \quad (2.14)$$

Entsprechende Gleichungen finden sich für die sechs übrigen Kristallsysteme, wobei die Gleichungen aufgrund der abnehmenden Symmetrie zunehmend komplexer ausfallen.

Eine praktische Anwendung finden die quadratischen Braggschen Gleichungen beispielsweise bei der Auswertung des Diffraktogramms einer kristallinen Substanz, deren Kristallsystem (kubisch, triklin etc.) bekannt ist. Die Kenntnis des Bravaisgitter-Typs erleichtert die Indizierung der Reflexe. Da die Beugungswinkel der Reflexe unmittelbar aus dem Diffraktogramm abzulesen sind und die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung bekannt ist, lassen sich mit den quadratischen Braggschen Gleichungen die Gitterkonstanten berechnen.

Aus der Breite B der Reflexe lässt sich mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (2.15) die Größe G_K der Kristallite, d.h. der Einkristallbereiche, in der untersuchten Probe bestimmen.

$$G_K = \frac{\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.15)$$

mit:

G_K	=	Korngröße
λ	=	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
B	=	Breite des Reflexes (Halbwertbreite)
θ	=	Lage des Reflexes.

Mit dieser Formel können Korngrößen von 1 bis 1000 nm ermittelt werden.

Für die Messung wurde ein Röntgendiffraktometer der Fa. *Philips X-pert* mit Sekundärmonochromator und Cu-K $_{\alpha}$ -Röntgenstrahlung ($\lambda = 154$ pm) verwendet. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software *PowderCell for Windows*, Bundesanstalt für Materialforschung, Berlin.

3 Experimentalteil

3.1 Materialien

3.1.1 Ionenaustauschermaterialien

Die folgenden Materialien werden im Rahmen dieser Arbeit auf ihre Eignung zur Strontium-Yttrium-Trennung hin untersucht. Eine eingehendere Beschreibung der Substanzen folgt im Ergebnisteil.

AnaLig® Sr-01

Das für die Extraktionschromatographie entwickelte AnaLig® Sr-01 besteht aus einem strontiumselektiven Komplexligand, der auf Silikagel fixiert ist.

Kristalline Antimonsäure

Kristalline Antimonsäure ist ein selbst hergestelltes Ionenaustauschermaterial mit hoher Selektivität für Strontium(II)ionen.

3.1.2 Radionuklide

Alle Experimente werden unter Verwendung von Nuklidstandardlösungen (s. Tabelle 3) durchgeführt. Die Standardlösungen werden über *Isotope Products, Valencia, California, USA* oder über die *Physikalisch Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig* bezogen. Die Strontium/Yttrium-90-Lösung stammt aus dem Bestand der Kernchemie Marburg.

Vor dem Einsatz des Zirkonium-95-Standards muss die enthaltene Oxalsäure entfernt werden. Dazu wird ein Aliquot der Lösung entnommen, unter einer Wärmelampe auf etwa 1 mL eingeeengt und mit 2 mL konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft. Anschließend werden 2 mL konzentrierte Salzsäure und einige Tropfen Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Nach Abklingen der Gasproduktion wird die Lösung vorsichtig erhitzt und nach vollständiger Zersetzung des Wasserstoffperoxids erneut zur Trockne eingedampft. Dieser Vorgang wird wiederholt bis beim Eindampfen keine Oxalsäurekristalle zurückbleiben. Der Rückstand wird im für das Experiment vorgesehenen Lösemittel aufgenommen.

Tabelle 3: Daten der verwendeten Nuklidstandardlösungen. HWZ = Halbwertszeit (a = Jahre, d =Tage, h = Stunden); EC = Elektroneneinfang; chem. Zus. = chemische Zusammensetzung.

Nuklid	HWZ	Zerfallsart/-energie	chem. Zus.
Sr-85	64,4 d	EC, γ ($E_\gamma = 514$ keV)	SrCl ₂ -Träger in 0,1 M Salzsäure
Y-88	106,6 d	EC/(β^+), γ ($E_\gamma = 1836, 898 \dots$ keV)	YCl ₃ -Träger in 0,1 M Salzsäure
Sr-90/ Y-90	28,8 a/ 64 h	Sr-90: kein γ ; β^- ($E_{\beta\max} = 0,54$ MeV) Y-90: kein γ ; β^- ($E_{\beta\max} = 2,28$ MeV)	verd. Salzsäure (?)
Zr-95	64,1 d	β^- , γ ($E_\gamma = 724, 757 \dots$ keV)	Zr(C ₂ O ₄) ₂ in 0,5 M Oxalsäure
Sb-125	2,77 a	β^- , γ ($E_\gamma = 428, 601 \dots$ keV)	SbCl ₃ in 6 M Salzsäure

Die Strontium-85-, Yttrium-88- und Atimon-125-Aktivitäten werden mittels Flüssigszintillationsmessung oder Gammaspektrometrie bestimmt. Der Zirkonium-95-Standard enthält herstellungsbedingt Niob-95 (β^- -Strahler, HWZ: 34 Tage), das darüber hinaus als Zerfallsprodukt von Zirkonium-95 in der Lösung entsteht. Daher können Zirkonium-95-Aktivitäten nur gammaspektrometrisch bestimmt werden. Die Ermittlung der Yttrium-90-Aktivität erfolgt durch Cerenkov-Messung.

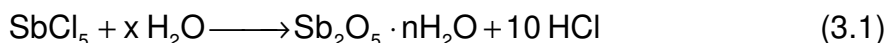
Für LSC- und Cerenkov-Messungen werden die Flüssigszintillationszähler *LKB Wallac 1220 Quantulus* (Fa. Perkin Elmer) bzw. *MINAXI TriCarb* (Fa. Packard) verwendet, für gammaspektrometrische Messungen ein HPGe-Detektor. Es werden die Szintillationslösungen *Optiphase HiSafe* der Fa. Perkin Elmer sowie *Quicksafe* der Fa. Zinsser Analytics eingesetzt.

3.2 Durchführung

3.2.1 Synthese von kristalliner Antimonsäure

Ohne internen Antimonstandard

Es wird eine konzentrierte Lösung von 5 mL Antimonpentachlorid, SbCl_5 (39 mmol), in 5 mL Wasser (277,5 mmol) hergestellt, die anschließend in 333 mL kaltes Wasser (18,5 mol) getropft wird. Dabei fällt ein weißer, voluminöser Niederschlag aus.



Es werden 14,3 mL konzentrierte Salzsäure (476 mmol) zugegeben, um die Konzentration von Salzsäure auf 1 M zu erhöhen. Nach etwa 15 h wird aus der Suspension eine geringe Menge entnommen und 10 min mit etwa 4000 Umdrehungen pro Minute (*rounds per minute*) rpm zentrifugiert. Der Niederschlag wird anschließend dreimal mit wenig Wasser chloridfrei gewaschen. Die dabei auftretende Trübung der überstehenden Waschlösung durch kleinste Produktpartikel lässt sich durch Zentrifugieren nicht mehr beseitigen. Die Waschlösungen werden verworfen; der verbleibende Niederschlag wird abgesaugt und luftgetrocknet.

Nach etwa 100 h wird der Hauptteil des Niederschlags aus der ursprünglichen Suspension abgetrennt und wie beschrieben gewaschen und getrocknet. Der gewonnene Feststoff erscheint teilweise glasartig, teilweise opak, nach Mörsern und Sieben (Prüfsieb 100 μm) jedoch einheitlich weiß und kristallin.

Von beiden Chargen werden Proben entnommen und pulverdiffraktometrisch untersucht.

Mit internem Antimon-125-Standard

Zur Herstellung einer größeren Menge kristalliner Antimonsäure mit internem Antimon-Standard muss zunächst eine $^{125}\text{SbCl}_3$ -Standardlösung zu $^{125}\text{SbCl}_5$ oxidiert werden. Der Antimon-125-Standard ist mit inaktivem SbCl_3 geträgert; das Lösungsmittel ist 6 M Salzsäure. Zur Oxidation von 10 mL dieser Standardlösung (entspricht 935 kBq) wird unter Rühren für 45 min Chlorgas durch die Lösung geleitet. Das Cl_2 -Gas wird erzeugt, indem konz. Salzsäure langsam auf Mangandioxid getropft und das Gemisch erwärmt wird. Um die Vollständigkeit der Oxidation zu überprüfen, werden nach Beenden der Gaseinleitung einige Tropfen der Antimonlösung entnommen und zu einer wässrigen Lösung von Rhodamin B (0,01%) im Überschuss gegeben. Ausfallendes, violettes Rhodamin B-hexachloroantimonat

zeigt Antimon(V) an. Das so entstandene Gemisch wird zentrifugiert, die Fällung durch Zugabe von Rhodamin B-Lösung auf Vollständigkeit überprüft und das Zentrifugat abgetrennt. Nach 10minütiger Cl_2 -Gaseinleitung in das Zentrifugat werden einige Tropfen der Rhodamin B-Lösung zugegeben. Da kein violetter Niederschlag ausfällt, kann die Oxidation von Sb(III) zu Sb(V) in der Standardlösung als quantitativ angesehen werden.

5 mL der $^{125}\text{SbCl}_5$ -Lösung werden in 333 mL Wasser getropft. Im Anschluss werden 5 mL inaktives SbCl_5 in diese Lösung getropft, wobei sich ein weißer, voluminöser Niederschlag bildet. Nach etwa 2 h Rühren werden weitere 333 mL Wasser zugegeben und erneut 5 mL $^{125}\text{SbCl}_5$ -Lösung sowie anschließend 5 mL inaktives SbCl_5 zugetropft. Das Gemisch wird für etwa 24 h unter langsamem Rühren auf etwa 80°C erwärmt. Anschließend wird der Niederschlag mit 4000 rpm abzentrifugiert und mehrmals mit wenig Wasser gewaschen bis die Waschlösung salzsäurefrei ist. Nach der Lufttrocknung wird die kristalline Antimonsäure gemörsert und gesiebt (Prüfsieb $100\ \mu\text{m}$).

Zur Unterscheidung von der inaktiven Form wird im Folgenden für kristalline Antimonsäure mit internem Antimon-125-Standard die Bezeichnung $^{(125)}\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ verwendet.

Vergleichsstandard

Zur Herstellung eines Vergleichsstandards für Versuche, in denen die Löslichkeit des $^{(125)}\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ eine Rolle spielt, werden zweimal 10 mg der Substanz in je ein LSC-Messfläschchen eingewogen und in 2 mL heißer, konzentrierter Salzsäure aufgelöst.

3.2.2 Bestimmung von Gewichtsverteilungskoeffizienten D_W

Allgemein

Ein Aliquot einer Standardlösung des zu untersuchenden Nuklids wird zur Trockne eingedampft und in deionisiertem Wasser aufgenommen. Das Volumen richtet sich dabei nach der Zahl der zu spikenden Proben: zur Dreifachbestimmung eines D_W -Wertes ist beispielsweise neben den drei Adsorptionsproben (je 100 μL Spikelösung) ein Vergleichsstandard A_0 (100 μL Spikelösung) herzustellen. In diesem speziellen Fall werden zum Aufnehmen 400 μL Wasser verwendet (s. Abbildung 20).

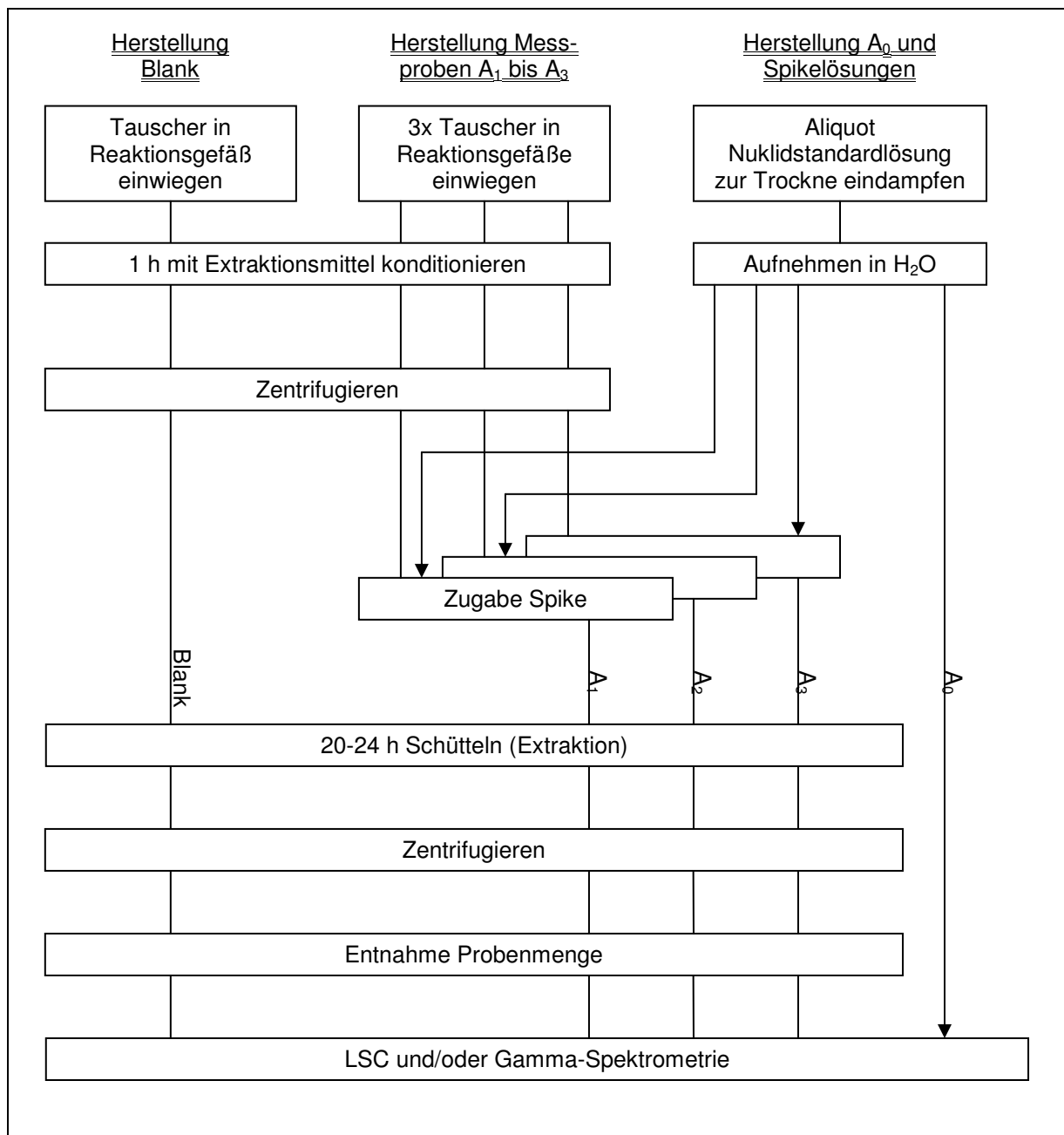


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Vorgehens zur D_W -Bestimmung.

Zur Bestimmung von Gewichtsverteilungskoeffizienten (kurz: Verteilungskoeffizienten) D_W anorganischer Materialien wird wie in Abbildung 20 gezeigt vorgegangen. Jeweils 10 mg der zu untersuchenden Substanz werden für eine Stunde in 2 mL *Eppendorf-Caps* mit 0,9 mL des entsprechenden Extraktionsmittels vorkonditioniert. Um Spritzverluste beim Öffnen zu vermeiden, werden die Caps nach dem Vorkonditionieren kurz zentrifugiert (5 min bei 4000 rpm). Nach Zugabe von 0,1 mL der Spikelösung wird die Probe 24 h geschüttelt und anschließend erneut zentrifugiert.

Bei organischen Materialien werden für die D_W -Bestimmung jeweils 100 mg verwendet; die Vorkonditionierung erfolgt über 15 min. Nach der Zugabe von 0,1 mL Spikelösung wird die Probe 60 min geschüttelt und anschließend zentrifugiert.

Nach der Zentrifugation werden aus jedem Cap 0,5 mL Lösung entnommen. Ist die Dichte des zu untersuchenden Materials kleiner als die des verwendeten Extraktionsmittels, sammelt sich der Feststoff beim Zentrifugieren an der Oberfläche. In diesem Fall wird die Oberfläche vorsichtig mit der Pipettenspitze durchstoßen und die Lösung am Boden des Caps entnommen.

Die entnommenen Lösungen werden jeweils in ein LSC-Messfläschchen überführt und die Aktivität bestimmt. Für gammaspektrometrische Messungen werden 1,5 mL Wasser zugegeben, für LSC-Messungen 10 mL Szintillatorlösung.

Die Aktivitäten der Proben A_0 bis A_3 ergeben sich bei gammaspektrometrischen Messungen aus dem Integral der stärksten Gammalinie. Bei LSC-Messungen wird die quenchkorrigierte Zählrate verwendet.

Die Berechnung der Verteilungskoeffizienten erfolgt nach folgender Formel:

$$D_W = \frac{A_0 - A_W}{A_W} \cdot \frac{V_W}{m_M}, \quad (3.2)$$

- mit:
- A_0 = eingesetzte Aktivität
 - A_W = Aktivität in wässriger Phase (Aktivität der Proben A_1 , A_2 bzw. A_3)
 - V_W = Volumen der wässrigen Phase in mL
 - m_M = eingesetzte Menge des Materials in g.

Sämtliche Verteilungskoeffizienten werden dreifach bestimmt.

Für Nulleffektmessungen wird zu jeder Probenserie ein *Blank* hergestellt. Dabei handelt es sich um eine Probe, die analog den Messproben A_1 bis A_3 behandelt wird, der jedoch keine Aktivität zugesetzt wird. Stattdessen wird zur Konditionierung 1 mL des Extraktionsmittels verwendet.

Tabelle 4 enthält eine Übersicht über die gewählten Versuchsbedingungen. In Einzelfällen musste von diesen Bedingungen abgewichen werden; dies wird im Ergebnisteil an den entsprechenden Stellen angegeben. Für anorganische Ionenaustauscher müssen prinzipiell längere Konditionierungs- und Extraktionszeiten eingehalten werden als für organische, da aufgrund der langsameren Kinetik der Gleichgewichtszustand später erreicht ist.

Tabelle 4: Versuchsbedingungen für die D_W -Bestimmungen.

Material	m_M	V_W	Konditionierungs-/ Extraktionsdauer
AnaLig® Sr-01	100 mg	1 mL	15 min / 1 h
Kristalline Antimonsäure	10 mg	1 mL	1 h / 20 h

Bestimmung der D_W in Abhängigkeit von A_0

Bei der Bestimmung von D_W -Werten werden keine absoluten Aktivitäten gemessen, sondern die Zählrate der Proben wird mit einem Referenzwert A_0 verglichen. Deshalb muss garantiert sein, dass die Verteilungskoeffizienten zumindest im möglichen Schwankungsbereich der eingesetzten Aktivität unabhängig von A_0 sind. Daher soll für Yttrium beispielhaft nachgewiesen werden, dass Gleichung (3.2) im relevanten Konzentrationsbereich Gültigkeit besitzt.

Dazu wird ein Aliquot einer Yttrium-88-Standardlösung in drei gleich große Teile aufgeteilt. Ein Teil wird unverdünnt eingesetzt; aus den beiden anderen Teilen werden jeweils Verdünnungen im Verhältnis 1:1 bzw. 1:3 hergestellt.

In 2 mL Eppendorf-Caps werden je 10 mg kristalline Antimonsäure eingewogen und jeweils für 1 h mit 0,9 mL 1 M Salzsäure in Kontakt gebracht. Anschließend werden je 0,1 mL der entsprechenden Yttrium-88-Lösung zugegeben und die Caps für weitere 21 h geschüttelt. Zur Trennung von fester und flüssiger Phase werden die Proben für 15 min mit 4000 rpm zentrifugiert. Es werden 0,5 mL des Zentrifugats entnommen, in LSC-Messfläschchen überführt und mit 1 M Salzsäure auf 2 mL aufgefüllt. Der Yttrium-88-Gehalt wird gamma-spektrometrisch bestimmt.

Elutionsstudien

Die für Elutionsstudien verwendeten Säulen werden selbst gepackt. Dazu werden ca. 200 mg AnaLig® Sr-01 in einen Polypropylen-Säulenkörper (Fa. *EiChrom* bzw. *TRISKEM*) eingewogen. Zum Schutz des chromatographischen Bettes befinden sich

Fritten aus Polyethylen (PE) an den Enden der Säule. Die Säule wird mit bekannten Aktivitäten an Strontium-85, Yttrium-88 und Zirkonium-95 beladen und eluiert. Als Elutionsmittel werden je 0,25 mL 0,05 M Salzsäure verwendet. Die Eluate werden in LSC-Messfläschchen aufgefangen und die Aktivität gammaspektrometrisch bestimmt.

Zur Herstellung eines Vergleichsstandards werden identische Aktivitäten der drei Nuklide in ein LSC-Messfläschchen gegeben und die Lösung bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 3 mL 0,05 M Salzsäure aufgenommen.

Generatorvorversuche

Für Generatorvorversuche werden selbst gepackte Säulen verwendet. Dazu werden 0,3 g der kristallinen Antimonsäure in Säulenkörper gefüllt. PE-Fritten an den Enden der Säulen dienen als Schutz des chromatographischen Bettes. Die Säule wird mit 0,1 mL Strontium-90-Standardlösung im radioaktiven Gleichgewicht mit Yttrium-90 beladen und etwa alle drei Tage mit (Tag 1 bis 3: 3 mL, ab Tag 4: 20 mL) 1 M Salzsäure eluiert. Die Eluate werden in LSC-Messfläschchen aufgefangen und mit 1 M Salzsäure auf 20 mL aufgefüllt. Die Yttrium-90-Aktivität im Eluat wird direkt im Anschluss an die Elution über Cerenkov-Messung ermittelt. Zur Überprüfung des Strontium-90-Durchbruchs werden alle Proben nach einem Monat (d.h. etwa 10 Halbwertszeiten des Yttrium-90) erneut gemessen.

Als Vergleichsstandard dienen 0,1 mL der Strontium-90-Standardlösung, die zur Trockne eingedampft und anschließend in 20 mL 1 M Salzsäure wieder aufgelöst werden.

Löslichkeitsstudien

Vergleich Filtration-Zentrifugation

Zum Vergleich der Effizienz von Filtration und Zentrifugation bei der Abtrennung fest/flüssig werden je 10 mg kristalline Antimonsäure in acht Eppendorf-Caps eingewogen und für etwa 12 h in 1 mL 1 M Salzsäure geschüttelt. Anschließend werden zwei der Proben filtriert (Celluloseacetat-Filter, Porendurchmesser 0,2 µm) und das Filtrat mit 1 mL 1 M Salzsäure auf etwa 2 mL aufgefüllt. Je zwei Proben werden für 10 min, 30 min bzw. 60 min bei 4000 rpm zentrifugiert, je 0,5 mL des Zentrifugats in ein LSC-Messfläschchen überführt und mit 1 M Salzsäure auf 2 mL

aufgefüllt. Der Antimon-125-Gehalt der Proben wird gammaspektrometrisch bestimmt.

pH-Abhängigkeit

Zur Bestimmung der Löslichkeit von kristalliner Antimonsäure werden mit Hilfe eines pH-Meters Salzsäure- beziehungsweise Ammoniaklösungen auf die pH-Werte 0 bis 11 eingestellt. Zusätzlich werden 2 M und 3 M Salzsäurelösungen verwendet. Jeweils 10 mg der Substanz werden in 14 Eppendorf-Caps eingewogen und 21 h mit der entsprechenden pH-Lösung in Kontakt gebracht. Nach 10 min Zentrifugation bei 4000 rpm werden je 0,5 mL der überstehenden Lösung entnommen und mit Wasser auf 2 mL aufgefüllt. Der Antimonsäure-125-Gehalt der Proben wird gamma-spektrometrisch bestimmt.

Bleeding-Verhalten

Für Elutionsstudien zum *bleeding*-Verhalten von kristalliner Antimonsäure werden verschiedene Säulen hergestellt. In zwei Säulen werden jeweils 230 mg Antimon-125-haltiger Antimonsäure ($^{125}\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) eingewogen. Für eine dritte Säule werden zunächst 240 mg Antimon-125-haltiger Antimonsäure in 1 M Salzsäure aufgeschlämmt und anschließend in den Säulenkörper überführt. PE-Fritten schließen die Säulen an den Enden ab. Die Elution erfolgt alle 24 h mit 3 mL 1 M Salzsäure. Die Fraktionen werden in 20 mL-Messfläschchen aufgefangen, anschließend wird am HPGe-Detektor der Gehalt an Antimon-125 bestimmt.

3.3 Erkennungs- und Nachweisgrenzen

In einigen Experimenten lässt sich unter den gewählten Messbedingungen das gesuchte Radionuklid in der Probe nicht bestimmen. Für die Berechnung von Verteilungskoeffizienten nach Gleichung (3.2) muss in diesem Fall die Nachweisgrenze des betreffenden Nuklids als A_W eingesetzt werden. Auch bei Elutionsstudien, Generatorvorversuchen und Löslichkeitsstudien spielen Nachweis- und Erkennungsgrenzen eine Rolle. Daher soll auf die Definitionen und Berechnungen dieser Grenzen im Folgenden näher eingegangen werden.

Die **Erkennungsgrenze** lässt nach der Definition der DIN 25482 (1) eine Entscheidung darüber zu, ob unter den Ereignissen im betrachteten Bereich eines Spektrums bestimmte Ereignisse (z.B. eine nachzuweisende Gammalinie) vorhanden sind. Bei Einhaltung der dadurch definierten Grenzwerte würde die Entscheidung, es liege ein Probenbeitrag im Spektrum vor, obwohl in Wahrheit nur Nulleffekt vorliegt, mit der Wahrscheinlichkeit α falsch sein (Fehler 1. Art).

Die **Nachweisgrenze** ist definiert als der kleinste Erwartungswert einer Messgröße oberhalb der Erkennungsgrenze, für den die Wahrscheinlichkeit dafür, dass fälschlicherweise kein Probenbeitrag, sondern nur Nulleffekt angenommen wird, höchstens β beträgt (Fehler 2. Art). Häufig wird die Nachweisgrenze verwendet, um über die Eignung eines Messverfahrens für einen bestimmten Messzweck zu entscheiden.

3.3.1 Gamma-Spektrometrie

Die Bestimmung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen für gammaspektrometrische Messungen in dieser Arbeit erfolgt gemäß DIN 25482 (5) [37] beziehungsweise gemäß Messanleitungen des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) [38]. Für die Berechnung dieser Grenzwerte müssen dieselben Gammalinien herangezogen werden, die auch zur Aktivitätsbestimmung der Nuklide benutzt werden. Entscheidend ist dabei das Comptonkontinuum unter der zu untersuchenden Gammalinie. Mit der aus der Kalibrierung bekannten Halbwertbreite h (in Kanälen) bei der betrachteten Energie wird die Linienfußbreite b des Signals auf das 1,7-fache von h festgelegt. Zur Bestimmung der Nettozählrate wird nach dem Trapezverfahren vorgegangen. Es

werden zwei Bereiche gleicher Länge L links bzw. rechts des Linienfußes definiert, wobei gilt: $L \approx b/2$. Mit N_1 und N_2 als Integralen des linken bzw. rechten Bereichs und der Messzeit t_m ergibt sich die Trapezzählrate R_T :

$$R_T = \frac{b}{2Lt_m} (N_1 + N_2). \quad (3.3)$$

Mit den aus DIN 25482 (5) und den Messanleitungen des BMU entnommenen Formeln (3.4) und (3.5) können nun Erkennungsgrenze r^* und Nachweisgrenze R^* berechnet werden.

Erkennungsgrenze:

$$r^* = \frac{k_{1-\alpha}^2}{2t_m} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4R_T t_m}{k_{1-\alpha}^2} \left(1 + \frac{b}{2L} \right)} \right] \quad (3.4)$$

Nachweisgrenze:

$$R^* = \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) k_{1-\alpha}}{2t_m} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4R_T t_m}{k_{1-\alpha}^2} \left(1 + \frac{b}{2L} \right)} \right] \quad (3.5)$$

mit:	$k_{1-\alpha}$	$k_{1-\beta}$	=	Quantile der standardisierten Normalverteilung
	t_m		=	Messzeit des analysierten Spektrums in Sekunden
	b		=	Linienfußbreite ($b = 1,7h$)
	L		=	Länge der Bereiche links und rechts des Signals
	R_T		=	Zählrate des Untergrundtrapezes.

Gemäß der Empfehlung des BMU werden für die Berechnungen in dieser Arbeit die Werte der Normalverteilungsquantile mit $k_{1-\alpha} = 3$ und $k_{1-\beta} = 1,645$ gewählt. Dies entspricht einer Wahrscheinlichkeit $< 0,14\%$ für einen Fehler 1. Art und einer Wahrscheinlichkeit $< 5\%$ für einen Fehler 2. Art.

Die Größe des Untergrundtrapezes $R_T t_m$ wird durch Höhe und Verlauf des Comptonkontinuums im betrachteten Bereich bestimmt. Aufgrund des ungünstigen Peak-/Comptonverhältnisses der HPGe-Detektoren besitzt jede Gammalinie zu niedrigeren Energien hin zwangsläufig ein zugehöriges Comptonkontinuum. Dessen Höhe hängt ebenso wie die Höhe des Photopeaks von der Konzentration des verursachenden Nuklids in der Probe ab. In den *Messanleitungen* empfiehlt das BMU daher, die Erkennungs- und Nachweisgrenzen für jedes infrage kommende Nuklid in jedem einzelnen Spektrum neu zu bestimmen. Da die Auswertung der Spektren in

dieser Arbeit größtenteils manuell erfolgt, kann diese Empfehlung nur in relevanten Einzelfällen befolgt werden.

Vereinfachend wird unterschieden zwischen Proben, die nur ein einziges Nuklid enthalten und zwischen Messproben von Multinuklidexperimenten. Für letztere werden in einem Yttrium-88-Spektrum einmalig die Erkennungs- und Nachweisgrenzen für alle Nuklide bestimmt. Yttrium-88 besitzt mit der 1836 keV-Linie die energiereichste Linie aller verwendeten Nuklide und liefert somit den größten Beitrag zum Comptonuntergrund. Bei Proben mit geringer Yttrium-88-Konzentration werden auf Grund dieser Vereinfachung die Grenzen aller Nuklide zu hoch angenommen. Der daraus entstehende Fehler ist in den betreffenden Fällen jedoch irrelevant. Für Proben, die nur ein einziges Nuklid enthalten, werden anhand repräsentativer Spektren einmalig die Erkennungs- und Nachweisgrenzen für das entsprechende Nuklid bestimmt (s. Tabelle 5 und Tabelle 6).

Tabelle 5: Einzelnuklid-Proben: Erkennungs- und Nachweisgrenzen der gamma-spektrometrischen Messungen; Vial-Geometrie; r^* = Erkennungsgrenze, R^* = Nachweisgrenze, Werte in cps (*counts per second*).

Nuklid	Messzeit [Minuten]	r^*	R^*
Sr-85	60	2,56 E-2	5,12 E-2
Y-88	60	5,14 E-2	7,96 E-2
Zr-95	30	4,01 E-2	6,22 E-2
	240	2,30 E-2	3,57 E-2
Sb-125	15	4,81 E-2	7,45 E-2
	30	2,23 E-2	3,45 E-2

Tabelle 6: Multinuklid-Proben: Erkennungs- und Nachweisgrenzen der gamma-spektrometrischen Messungen; Vial-Geometrie; 10 cm Abstand; Messzeit: 4 Stunden; Werte in cps (*counts per second*).

Nuklid	r^*	R^*
Sr-85	1,84 E-2	3,68 E-2
Y-88	3,82 E-3	5,91 E-3
Zr-95	4,88 E-3	7,55 E-3
Sb-125	5,29 E-3	8,20 E-3

Die Ermittlung von Erkennungs- und Nachweisgrenzen gemäß DIN 25482 ist nur auf interferenzfreie Linien im Spektrum anwendbar. Ein Sonderfall, der weder von der

DIN noch den Messanleitungen des BMU berücksichtigt wird, ergibt sich für das Strontium-85. Die einzige Linie des Strontium-85 (514 keV) interferiert mit der Linie der Paarvernichtung bei 511,0 keV. Aufgrund der physikalischen Besonderheiten bei der Paarvernichtung ist die 511,0 keV Linie sehr breit, d.h. die Halbwertbreite der Linie liegt grundsätzlich außerhalb der Halbwertbreitenkalibrierung. Die Anwendung der Trapezregel zur Nettoflächenbestimmung ist somit an dieser Stelle problematisch. Darüber hinaus beruht die Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen nach BMU auf der Annahme, dass die Aktivität des störenden Nuklids bestimmt werden kann, was im Fall der Vernichtungsstrahlung schlicht unmöglich ist.

Daher wird für Strontium-85 folgende Regelung festgelegt: Als linke Trapezseite wird das Peakmaximum der Vernichtungsstrahlung gewählt, als rechte Seite entsprechend lediglich der Wert des ersten Kanals jenseits des Signalfußes, d.h. es gilt $L = 1$. Um die daraus resultierende Ungenauigkeit zu kompensieren, werden die Quantile der Normalverteilung $k_{1-\alpha}$ und $k_{1-\beta}$ auf den Wert 3,09 gesetzt, d.h. die Wahrscheinlichkeiten für Fehler 1. und 2. Art sollen kleiner 0,1% sein.

3.3.2 Beta-Spektroskopie

Die Unterscheidung der Beiträge mehrerer Radionuklide in einem Betaspektrum ist mit hohen Ungenauigkeiten verbunden. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Nuklide in unbekannter Konzentration in der Probe enthalten sind. Daher werden in dieser Arbeit Beta-Messungen ausschließlich mit Proben durchgeführt, die nur ein einziges Radionuklid enthalten. Dabei wird auf die Einteilung der Spektren in nuklidspezifische Fenster verzichtet (s. Kapitel 2.1.2) und das Zählergebnis über sämtliche Messkanäle ermittelt.

Die Erkennungs- und Nachweisgrenzen werden aus dem Nulleffektspektrum beziehungsweise - für *batch*-Versuche - aus den entsprechenden *Blank*-Spektren nach den Gleichungen (3.6) und (3.7) berechnet [38]. Für ungequenchte Lösungen ergibt sich eine Nulleffektzählrate (Quantulus, Szintillatorlösung *Optiphase HiSafe*) von etwa 10 cpm (*counts per minute*). Durch Matrixeffekte weisen die *Blank*-Messproben Zählraten im Bereich von 20 bis 40 cpm auf. Die mit Hilfe eines *Blanks* ermittelten Grenzwerte gelten für alle in der entsprechenden Versuchsreihe verwendeten Nuklide. Beispielhaft sind in Tabelle 7 die Werte für eine ungequenchte Probe und für eine *Blank*-Probe mit einer Zählrate von 30 cpm aufgeführt.

Erkennungsgrenze:

$$r^* = \frac{k_{1-\alpha}^2}{2t_0} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4R_0 t_0}{k_{1-\alpha}^2} \left(1 + \frac{t_0}{t_P} \right)} \right] \quad (3.6)$$

Nachweisgrenze:

$$R^* = (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{R_0 \left(\frac{1}{t_P} + \frac{1}{t_0} \right)} + \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2}{4} \left(\frac{1}{t_P} + \frac{1}{t_0} \right) \quad (3.7)$$

mit: $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$ = Quantile der standardisierten Normalverteilung
 t_0 = Messzeit des Nulleffekts
 R_0 = Nulleffektzählrate
 t_P = Messzeit der Probe.

Tabelle 7: Erkennungs- und Nachweisgrenzen der LSC-Messungen (Quantulus). Werte der Quantile: $k_{1-\alpha} = 3$ und $k_{1-\beta} = 1,65$; Quenchparameter SQP = 830 ± 10 ; Messzeit in Minuten; r^* = Erkennungsgrenze, R^* = Nachweisgrenze; Werte in cpm.

Probe	Messzeit t_P	r^*	R^*
ungequencht	1	5,1	16,9
	10	1,6	4,9
<i>Blank</i> (0,1 M Salzsäure)	1	8,8	27,5
	10	2,8	8,2

3.3.3 Cerenkov-Messungen

Bei der Cerenkov-Messung von Yttrium-90 muss der Umstand berücksichtigt werden, dass bei nicht-quantitativer Trennung Strontium-90 im Messpräparat vorhanden sein kann. Strontium-90 ist zwar selbst nicht Cerenkov-aktiv, liefert aber fortwährend Yttrium-90 nach. Aus diesem Grund werden alle Yttrium-90-Proben aufbewahrt und nach vier Wochen erneut gemessen. Dieser Messwert wird zur Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen nach Gleichung (3.6) und (3.7) verwendet (s. Tabelle 8). Er entspricht zu diesem Zeitpunkt entweder dem bloßen Nulleffekt oder dem in der Probe aufgrund unvollständiger Strontium-90-Abtrennung nachgewachsenen Yttrium-90.

Tabelle 8: Erkennungs- und Nachweisgrenze für Cerenkov-Messungen (Quantulus) von Yttrium-90 bei quantitativer Abtrennung von Strontium-90; 8 M HNO₃; Messzeit: 240 Minuten; Werte in cpm.

	r^*	R^*
Y-90	0,1	0,3

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 AnaLig®-Sr 01

Die Verwendung organischer Liganden liefert in einer Vielzahl von radiochemischen Trennverfahren quantitative Ausbeuten. Durch gezielte Synthese ist es möglich, für vorgegebene Ionenradien komplexierende Moleküle als Maßanfertigung herzustellen. Vor allem mehrzählige Liganden mit Ring- oder Käfigstruktur (z.B. Kronenether, Kryptanden etc.) besitzen Kavitäten, die aufgrund ihres definierten Innendurchmessers bevorzugt ein bestimmtes Kation binden [39-41].

AnaLig® Sr-01 (Firma *IBC Advanced Technologies Inc., American Fork, UT, USA*) ist ein strontiumselektives, extraktionschromatographisches Harz. Zentraler Bestandteil dieses Materials ist der Kryptand 3,6,9,13,16,19,21,24,27-nonaoxa-bicyclo[9.9.7]heptacosan (Trivialname: Oxocryptand 3.3.3) [42]. Der Ligand wird aufgrund seiner hohen Selektivität für Strontium(II) bei Flüssig-Flüssig-Extraktionen eingesetzt. Für die Verwendung in chromatographischen Säulen ist er kovalent über einen Propyloxymethyl-Spacer auf Silicagel immobilisiert (Abbildung 21).

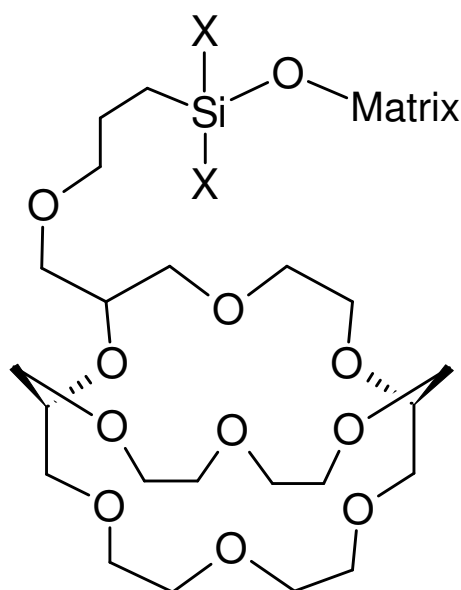


Abbildung 21: AnaLig® Sr-01. Matrix = Silicagel, X = O-Alkyl oder O-Silicagel.

Die prinzipielle Eignung für eine Verwendung im Yttrium-90-Generator war an anderer Stelle erkannt und eingehend untersucht worden [43]. Dabei erwiesen sich die folgenden Eigenschaften als besonders zweckdienlich:

- AnaLig® Sr-01 weist in den relevanten Lösungsmitteln eine hohe Strontium(II)-Retention bei gleichzeitig niedriger Yttrium(III)-Adsorption auf.

- Für eine quantitative Yttrium-Abtrennung ist ein sehr geringes Elutionsvolumen nötig (ca. 5 mL Elutionsmittel/mL Säulenvolumen).
- Die Beschaffenheit des AnaLig[®] Sr-01 ermöglicht bei der Elution hohe Flussraten ohne Einsatz von Über- oder Unterdruck.
- Das Material besitzt unter den für die Strontium/Yttrium-Trennung gewählten Bedingungen eine hohe chemische Stabilität.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zwei offene Fragen beantwortet werden, die für die Verwendbarkeit von AnaLig[®] Sr-01 im Radionuklidgenerator von Bedeutung sind:

- Wie verhält sich Zirkonium (Zirkonium-90 ist das Zerfallsprodukt von Yttrium-90, s. Gleichung (1.14)) unter den gewählten Bedingungen?
- Ist die Radiolysestabilität des AnaLig[®] Sr-01, dessen komplexe Struktur vollständig aus kovalenten Bindungen aufgebaut ist, ausreichend, um einen Einsatz bei den zu erwartenden hohen Strahlendosen zu erlauben?

4.1.1 Vergleich der Verteilungskoeffizienten von Strontium, Yttrium und Zirkonium

Das Verhalten von Zirkonium während der Yttrium-Elution ist sowohl im Hinblick auf die Effizienz der Trennung als auch hinsichtlich der Weiterverarbeitung des Eluats von Bedeutung. Im Falle einer Retention auf der Säule stellt sich die Frage, ob die Aufnahme von Zirkonium die Strontium-Kapazität beeinträchtigt. Wird Zirkonium hingegen zusammen mit Yttrium eluiert, steht zu erwarten, dass zwischen beiden Kationen eine Konkurrenz um Komplexierungsstellen im Zielmolekül entsteht.

Zur Untersuchung des Verhaltens von Zirkonium unter den für die Strontium/Yttrium-Trennung ermittelten Bedingungen werden einige der in diesem Zusammenhang bereits durchgeführten Versuche wiederholt und dabei um Zirkonium-95 erweitert. Die Wiederholung ist erforderlich, da mit einer neuen Charge des Materials gearbeitet wird. Diese weicht äußerlich von der zuvor verwendeten ab (Farbe, Korngröße).

Abbildung 22 zeigt die Verteilungskoeffizienten für Strontium, Yttrium und Zirkonium in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration.

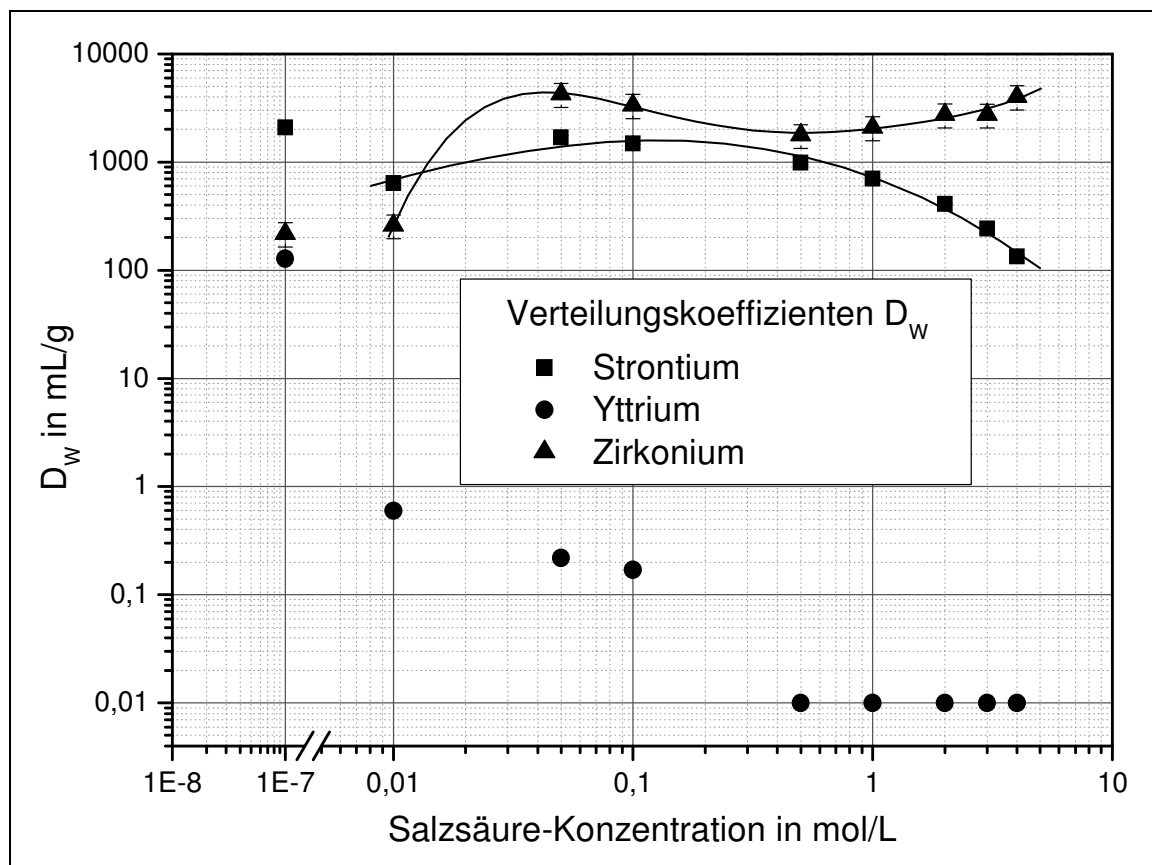


Abbildung 22: Verteilungskoeffizienten D_w von Strontium, Yttrium und Zirkonium für AnaLig® Sr-01 in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration; die Konzentration 1E-7 mol/L wurde für H₂O gewählt; die Yttrium-Retention ab 0,5 M Salzsäure ist nicht mehr messbar, daher sind die D_w -Werte für Yttrium willkürlich auf 0,01 mL/g festgelegt.

Oberhalb einer Konzentration von 0,02 M Salzsäure liegen die Verteilungskoeffizienten für Zirkonium zwischen 2000 und 4000 mL/g. Somit adsorbiert AnaLig® Sr-01 im betrachteten Bereich Zirkonium sogar stärker als Strontium (200 - 2000 mL/g). Unter den für die Yttrium-Elution gewählten Bedingungen (0,05 M Salzsäure) beträgt der D_w -Wert für Zirkonium 3500 mL/g. Somit ist bei der Yttrium-Elution kein Durchbruch von Zirkonium zu erwarten.

Obwohl die Verteilungskoeffizienten für Yttrium im pH-Bereich oberhalb 0,5 M Salzsäure Werte von weniger als 1 mL/g aufweisen bzw. keine messbare Adsorption vorliegt, wird für weitere Versuche 0,05 M Salzsäure als Elutionsmittel festgelegt. Die Unterschiede in den Koeffizienten sind bei dieser Konzentration groß genug, um eine quantitative Trennung zu ermöglichen. Gleichzeitig ist für die Weiterverarbeitung des Eluats ein stärker verdünntes Lösungsmittel vorteilhafter.

Der Unterschied in der Materialbeschaffenheit zeigt sich in einem Anstieg der Verteilungskoeffizienten für Strontium. Für das neue, feinkörnigere Material beträgt der D_w -Wert von Strontium in 0,05 M Salzsäure etwa 2000 mL/g, während in früheren

Arbeiten mit einer anderen Materialcharge ein Wert von nur etwa 400 mL/g bestimmt wurde [43].

4.1.2 Elutionsstudie

Eine Elutionsstudie mit einem Gemisch der Nuklide Strontium-85, Yttrium-88 und Zirkonium-95 bestätigt das aus den Verteilungskoeffizienten abgeleitete Verhalten (Abbildung 23).

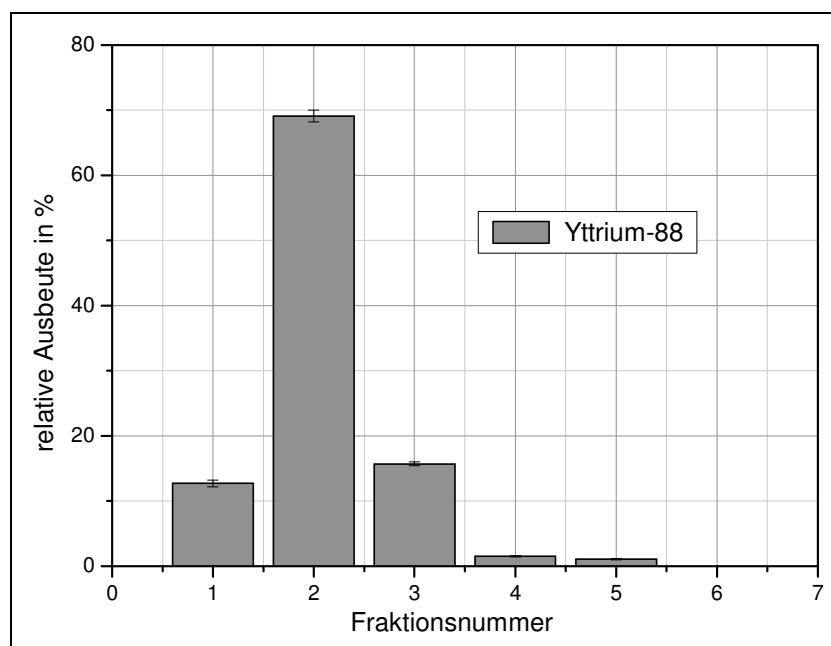


Abbildung 23: Elutionsstudie mit einer Nuklidmischung aus Strontium-85, Yttrium-88 und Zirkonium-95. Säule: 500 mg AnaLig® Sr-01. Elution mit jeweils 0,5 mL 0,05 M Salzsäure. Strontium und Zirkonium werden unter diesen Bedingungen nicht eluiert.

Unter den gewählten Bedingungen (Elutionsmittel 0,05 M Salzsäure) wird ausschließlich Yttrium eluiert. Wie bereits früher festgestellt, genügen für die vollständige Elution des in der Säule adsorbierten Yttriums weniger als 3 mL des Elutionsmittels. Dagegen ist auch nach Elution mit 500 mL 0,05 M Salzsäure kein Durchbruch von Strontium und Zirkonium nachzuweisen.

Das Ergebnis der Elutionsstudie unterstreicht die Eignung des AnaLig® Sr-01 als Säulenmaterial für einen Strontium-/Yttrium-90-Generator. Da weder Strontium noch Zirkonium im Yttrium-Eluat enthalten sind, kann dieses direkt mit den zu markierenden Substanzen in Kontakt gebracht werden. Gleichzeitig belegt das Ausbleiben des Strontium-Durchbruchs, dass die Anwesenheit äquivalenter Mengen Zirkonium die Kapazität des Säulenmaterials nicht in entscheidendem Maße beeinträchtigt.

4.1.3 Generatorvorversuch

In einem Generatorvorversuch konnten diese viel versprechenden Ergebnisse bereits erfolgreich angewandt werden [43]. Abbildung 24 zeigt das Elutionsprofil einer mit Strontium-90 beladenen AnaLig® Sr 01-Säule, die alle 72 Stunden eluiert wurde.

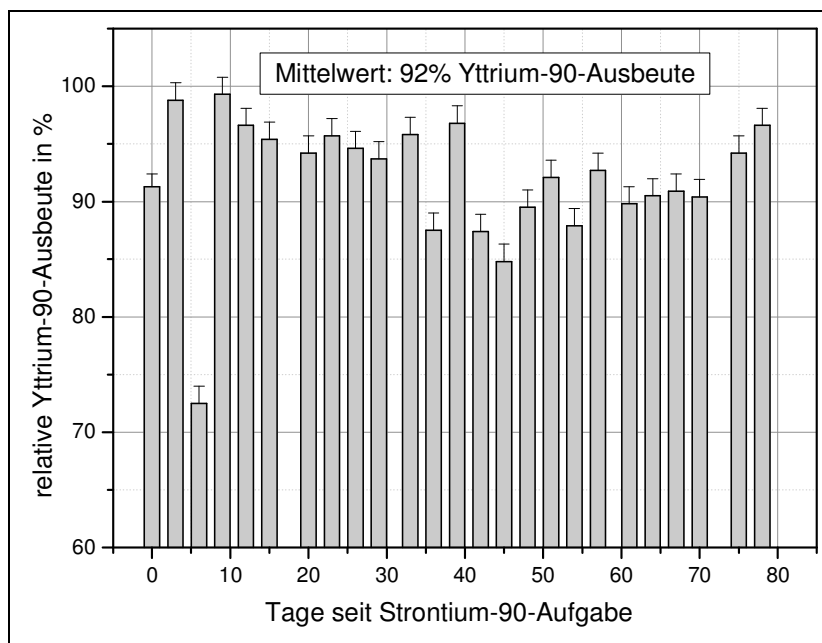


Abbildung 24: Elutionsprofil des Generatorvorversuchs [nach 43]. Säule: 500 mg AnaLig® Sr-01. Elutionsvolumen/-mittel: 3 mL 0,05 M Salzsäure. Die relative Yttrium-90-Ausbeute gibt an, wie viel der zum Elutionszeitpunkt vorhandenen Yttrium-Aktivität (nach Gl. [2.9]) eluiert werden konnte.

Die Säule liefert im Mittel 92% der seit der letzten Elution nachgebildeten Yttrium-90-Aktivität. Die Flussraten von durchschnittlich 150 µL/min sind nicht optimal, werden jedoch bei Verwendung von Unterdruck deutlich höher ausfallen.

Im Widerspruch zu den Ergebnissen der *batch*-Versuche und Elutionsstudien ist nach 22 Tagen (ab der 8. Elution) ein geringer Strontiumdurchbruch nachweisbar. Ein Durchbruch kann bei einer massiven Zerstörung der Struktur des Materials durch kontinuierliche Säureeinwirkung oder bei langsamer Wanderung des Strontiums in der Säule nach unten auftreten. Im *batch*-Verfahren konnte jedoch zum einen bewiesen werden, dass die chemische Stabilität des AnaLig® Sr-01 in 0,05 M Salzsäure über längere Zeit gewährleistet ist [43]. Zum anderen zeigte sich in der Elutionsstudie mit Strontium-85 auch nach Spülen der Säule mit 500 mL des Elutionsmittels kein Strontiumdurchbruch. Die Ursache ist möglicherweise in einem veränderten Ionenaustauschverhalten nach Austrocknen der Säule zwischen den

Elutionen zu suchen. Auch eine nachhaltige Schädigung des Ionenaustauschers durch radiolytische Einflüsse ist nicht völlig auszuschließen.

4.1.4 Radiolysebeständigkeit

Mangels starker Strahlenquellen ist die Bestrahlung von AnaLig® Sr-01 mit hohen, definierten Dosen im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Die Frage nach der Radiolysebeständigkeit des Säulenmaterials kann daher nur auf theoretischem Wege beantwortet werden. Grundsätzlich gilt, dass kovalente Bindungen erheblich anfälliger gegen Radiolyse sind als ionische Bindungen. Dabei spielt weniger die direkte Zerstörung der Bindungsstruktur durch ionisierende Strahlung eine Rolle. An erster Stelle steht vielmehr die radiolytische Zersetzung anwesenden Wassers in Verbindung mit der hohen Reaktivität der Folgeprodukte (Radikale, Peroxide u.a.) [44,45].

Auf der Grundlage eines in der Radioimmuntherapie eingesetzten Yttrium-90-Präparates [10] soll beispielhaft die für einen Generator benötigte Strontium-90-Aktivität abgeschätzt werden. Für eine einzelne therapeutische Anwendung können im Extremfall bis zu 2×10^{11} Bq Yttrium-90 benötigt werden. Zur Veranschaulichung soll außerdem von folgender ungünstiger Situation ausgegangen werden: für eine Behandlung ist die maximale Dosis erforderlich; die Elutionsausbeute der Trennsäule beträgt nur 50%; das radioaktive Gleichgewicht ist noch nicht erreicht (ein Tag seit der letzten Elution vergangen). Um in diesem Fall die erforderliche Yttrium-90-Aktivität für eine Applikation zu liefern, müsste die Säule mit einer Strontium-90-Aktivität von etwa 5×10^{11} Bq beladen sein. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Strontium auch nach zahlreichen Elutionen lediglich in den ersten Millimetern des Säulenbetts konzentriert bleibt (s. Autoradiographie [43]), d.h. auf maximal 50 mg AnaLig® Sr-01 verteilt ist, ergibt sich eine Aktivitätskonzentration von 10^{13} Bq/g. Es ist anzunehmen, dass die Einwirkung von harter Betastrahlung in dieser Größenordnung über einen längeren Zeitraum das organische Säulenmaterial direkt oder indirekt (wässriges Milieu) zumindest so stark schädigen würde, dass die Funktionalität nicht mehr gewährleistet ist [46].

Zur Vermeidung von radiolytisch bedingten Beeinträchtigungen des Säulenbettes wäre ein System denkbar, in dem nach der Yttrium-Elution das Strontium-90 ebenfalls von der Säule gespült und in einem Reservoir gelagert wird. Die

quantitative Strontium-Elution ist mit Hilfe von EDTA-Lösungen möglich [43,47]. Nach Erreichen des radioaktiven Gleichgewichts und Einstellen auf 0,05 M Salzsäure würde die Strontium-90-Lösung erneut auf die Säule aufgegeben. Unter Verwendung von Reservoirs aus strahlungsresistenten Materialien und peristaltischen Pumpen wäre ein solches System realisierbar. Dieses Konzept weicht allerdings stark vom eingangs skizzierten Entwurf ab und stellt darüber hinaus gegenüber existierenden - wenn auch nicht etablierten - Systemen [23,48] keine Neuerung dar. Außerdem ist eine partielle Automatisierbarkeit des Systems im Sinne des Technetium-99m-Generators unter diesen Umständen äußerst fraglich.

Trotz der offensichtlichen Eignung und der nur theoretisch erwiesenen, nicht zu überprüfenden, Radiolyseinstabilität des AnaLig[®] Sr-01 soll im Rahmen dieser Arbeit ein Material gesucht werden, das einen dauerhaften Verbleib des Strontium-90 auf der Generatorsäule erlaubt.

4.2 Kristalline Antimonsäure

Verglichen mit Ionenaustauschern, die auf komplexen, organischen Liganden basieren, ist die Herstellung von anorganischen Ionenaustauschermaterialien unkomplizierter und kostengünstiger. Die wichtigsten Vorteile anorganischer Materialien sind jedoch ihre hohen Kapazitäten und ihre radiolytische Stabilität. Nachteilig ist, dass sich die erforderlichen Selektivitäten oft nur durch gezielte Modifikationen der Zusammensetzung hervorrufen oder verstärken lassen, was wiederum mit aufwendigeren Syntheseverfahren verbunden ist [49]. Dennoch sind anorganische Säulenmaterialien bei der Entwicklung von Generatoren, die Nuklide für therapeutische Anwendungen liefern, vorzuziehen. Radiolytische und chemische Stabilität des Ionenaustauschers sind dabei ebenso bedeutend wie seine Selektivität. Die hohen Kapazitäten der meisten dieser Substanzen bieten gleichzeitig eine gewisse Sicherheit, dass die durch radiolytische Schädigung verursachten Kapazitätsverluste während der Nutzungsdauer des Generators nicht ins Gewicht fallen.

ABE *et al.* führten ab 1965 umfangreiche Untersuchungen zu den Ionenaustauschereigenschaften von kristalliner Antimonsäure durch [50]. Die außerordentlich hohe Kapazität, die kristalline Antimonsäure für Strontium(II)-Ionen aufweist, machten sie in Verbindung mit ihrer chemischen und radiolytischen Stabilität vor allem für die Separation von Spaltstrontium aus flüssigen Kernbrennstoffabfällen interessant [51]. Über die Möglichkeit, zur Analyse von Umweltproben Strontium-90 und Yttrium-90 mittels kristalliner Antimonsäure zu trennen, wurde erstmals von BILEWICZ *et al.* [52] berichtet. Es finden sich jedoch keine Veröffentlichungen der Autoren, die auf die Absicht schließen lassen, auf Grundlage dieser Ergebnisse einen Radionuklid-generator zu entwerfen.

In eigenen Arbeiten konnte anknüpfend an die Resultate von ABE und BILEWICZ festgestellt werden [43], dass die Trennung von Strontium und Yttrium mit der für radiopharmazeutische Präparate geforderten Reinheit mit kristalliner Antimonsäure grundsätzlich möglich ist. Für eine Verwendung im Generator sind jedoch eingehendere Untersuchungen der Ionenaustauschereigenschaften, Struktur sowie der chemischen Stabilität unter den für die Trennung gewählten Bedingungen erforderlich.

4.2.1 Allgemein

Bei einer Zusammenstellung von Veröffentlichungen zum Thema kristalline Antimonsäure fällt zunächst auf, wie uneinheitlich und teilweise widersprüchlich Bezeichnungen und Formelschreibweisen für diese Verbindung benutzt werden. Hinter der scheinbaren Willkür in formalen Dingen verbirgt sich zudem eine Reihe von Unklarheiten, die spezielle Eigenschaften wie Löslichkeit, Wassergehalt, Kristallinität u.a. betrifft. Dies erschwert die Einordnung und Bewertung der eigenen Ergebnisse.

Steht beispielsweise bei einer Untersuchung der Säurecharakter der kristallinen Antimonsäure im Vordergrund, werden oft Schreibweisen wie das von PAULING [53] vorgeschlagene $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})]_6$ verwendet, während im Zusammenhang mit den Ionenaustauschereigenschaften praktisch ausschließlich die Formel $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Verwendung findet (s.u.) [50,52].

Neben der allgemein gebräuchlichen Bezeichnung "kristalline Antimonsäure" (*crystalline antimonie acid*) [52] finden sich auch häufig die Namen "Polyantimonsäure" (*polyantimonie acid*) [55,56] und "wasserhaltiges bzw. hydratisiertes Antimon(V)oxid" (*hydrous/hydrated antimonie oxide*) [57,58]. Die Summenformeln HSbO_3 und $\text{Sb}(\text{OH})_5$, die ebenfalls den Säurecharakter der Verbindung unterstreichen sollen, sind nur vereinzelt anzutreffen [54,59]. Im Gegensatz dazu erscheint die Summenformel $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ hinsichtlich der strukturellen Einordnung weitaus sinnvoller. Doch gehen hier wiederum in Bezug auf die genaue Größe des Wassergehalts von kristalliner Antimonsäure die Angaben relativ weit auseinander. Diese Unstimmigkeit spiegelt den Sachverhalt wider, dass der Wassergehalt in kristalliner Antimonsäure wie in den meisten wasserhaltigen Metalloxiden stark vom Syntheseweg und den äußeren Bedingungen bei der Lagerung abhängig ist. Dementsprechend variieren die veröffentlichten Werte für n zwischen 0,2 und 6 [49-59].

Weitgehende Übereinstimmung herrscht lediglich im Hinblick auf die Tatsache, dass kristalline Antimonsäure mit $n = 0,2$ bis 6 in der kubischen Pyrochlorstruktur kristallisiert sowie darin, dass sie nicht in wasserfreier Form existiert bzw. dass wasserfreies Sb_2O_5 eine völlig andere Kristallstruktur besitzen muss.

Vereinzelt finden sich auch verschiedene Strukturformeln und Angaben zur Struktur, die teilweise widersprüchlich sind, jedoch ohne dass die Autoren andere, ältere Veröffentlichungen ausdrücklich widerlegen oder ihrerseits direkt auf den Widerspruch in solchen Angaben verweisen [49-59].

Die Bezeichnung kristalline Antimonsäure bezieht sich im Rahmen dieser Arbeit auf ein kristallwasserhaltiges, saures Oxid von Antimon(V) mit der allgemeinen Formel $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

4.2.1.1 Synthese

Zur Darstellung von kristalliner Antimonsäure sind eine Vielzahl von Verfahren bekannt. Die gängigsten Synthesen basieren auf einer Hydrolyse des extrem reaktiven und hygroskopischen Antimonpentachlorids SbCl_5 [60]. Eine weitere Herstellungsmöglichkeit ist die Oxidation von metallischem Antimon oder von Organo-Antimon(III)-Verbindungen [59,61]. Besonders geeignet für die Synthese der kristallinen Antimonsäure als Ionenaustauscher erscheinen hydrolytische Methoden, da an dieser Reaktion neben dem pentavalenten Antimon, Sb^{5+} , und Protonen keine weiteren Kationen beteiligt sind. Der Natur des Ionenaustauschers entsprechend würden in der Reaktionslösung enthaltene Kationen wie z.B. Li^+ [62] oder K^+ [60] in die Kristallstruktur aufgenommen und könnten ungewünschte Effekte auf dessen Kapazität oder sogar dessen Struktur haben. Daher wird eine weitere Aufarbeitung des Produktes erforderlich. Zwar ist es möglich, eingelagerte Ionen zu entfernen, doch erscheint es sinnvoll, dieses Problem von vornherein zu vermeiden.

Aufgrund der heftigen, stark exothermen Reaktion bei der direkten Hydrolyse von Antimonpentachlorid, wird für diese Verfahren zunächst eine Lösung von SbCl_5 in konzentrierter Salzsäure hergestellt. Diese Hexachloroantimonsäure/Salzsäure-Lösung ($\text{HSbCl}_6/\text{HCl}$) wird nun auf zwei verschiedene Arten weiterverarbeitet.

Das erste Verfahren beruht auf der Umsetzung dieses Gemisches mit Ammoniak-Lösung, wobei Antimonsäure und Ammoniumchlorid entstehen. Gravierender Nachteil dieser Methode ist der extrem hohe Ammoniumchloridgehalt des Produkts. Trotz einer aufwendigen Reinigungsprozedur kann dieses Nebenprodukt nicht vollständig entfernt werden.

Eine Zersetzung der Ammoniumsalze durch Erhitzen, wie sie im Zusammenhang mit der Herstellung synthetischer Zeolithe beschrieben wurde [63], scheidet aufgrund der thermischen Instabilität frisch hergestellter Antimonsäure aus.

Zur Vermeidung der Nebenprodukte wurde in einem zweiten Verfahren zu einer sehr langsamen direkten Hydrolyse der $\text{HSbCl}_6/\text{HCl}$ -Lösung in H_2O übergegangen. Das dabei entstehende Antimonoxidhydrat ist zunächst amorph. Bei Lagerung in der Mutterlauge wandelt es sich jedoch innerhalb von etwa 24 Stunden in die kristalline Form um. Nach der Aufarbeitung liegt das Produkt als weißes, kristallines Pulver vor, die Partikelgröße ca. 30 [59].

4.2.1.2 Hochtemperatureigenschaften

Mit Hilfe einer speziellen Massenspektrometrie-Technik konnte nachgewiesen werden [64], dass die Substanz bei 150°C als $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ vorliegt, und dass sich der Wassergehalt bei Temperaturerhöhung auf 350°C bis $n = 0,2$ verringert. An anderer Stelle wird berichtet, dass $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bis etwa 400°C stabil ist, wobei die genaue Größe von n nicht bestimmt wurde [65]. Bei Temperaturen oberhalb 700°C bildet sich verstärkt Sb_6O_{13} , ein Mischoxid aus Antimon(III)- und Antimon(V)-Oxiden, das wie $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [56] in Pyrochlorstruktur kristallisiert. Ab 850°C entsteht so genanntes $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$, ebenfalls ein Antimon(III,V)-Oxid, das jedoch einem anderen Strukturtyp zuzuordnen ist.

4.2.1.3 Eigenschaften und Anwendungen

Die am häufigsten untersuchte und eingesetzte Eigenschaft der kristallinen Antimonsäure ist ihre Ionenaustauscherfähigkeit. Beispiele sind die Anreicherung von Natrium-24 aus neutronenaktivierten, gelösten Targets [66] und die Aufkonzentration verschiedener Erdalkalimetallkationen aus Lösungen [67].

Eine weitere interessante Eigenschaft der kristallinen Antimonsäure ist die Protonenleitfähigkeit, d.h. die Fähigkeit elektrischen Strom zu leiten, jedoch nicht durch Elektronen- sondern durch Protonenbewegung [62,68,69]. An dünnen Filmen von kristalliner Antimonsäure wurde nachgewiesen [62], dass diese Leitfähigkeit direkt von der relativen Feuchte abhängt (Tabelle 9). Die im Sol-Gel-Verfahren hergestellten Filme bestehen aus Einkristallen von $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit einheitlicher Partikelgröße von etwa 30 nm beziehungsweise 150 nm. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde eine Verwendung in Feuchtigkeitssensoren in Betracht gezogen.

Tabelle 9: Zusammenhang zwischen relativer Feuchte und elektrischer Leitfähigkeit von kristalliner Antimonsäure (nach [62]); S = spezifische Oberfläche; σ = elektrische Leitfähigkeit.

Formel	n	Relative Feuchte	S in m^2/g	σ in S/m
$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3,5	35%	24	0,12
	4,5	75%		0,35
	5,4	95%		0,5

Die Ursache für die Protonen-Leitung wird in einem Grotthus-ähnlichen Mechanismus durch das Wasserstoff-Bindungsnetzwerk der Wassermoleküle vermutet.

Die Ergebnisse sind ein Beleg dafür, dass die Luftfeuchtigkeit der Umgebung direkten Einfluss auf den Wassergehalt der kristallinen Substanz hat. Der Zusammenhang zwischen relativer Feuchte und Kristallstrukturparametern wurde jedoch in der genannten Arbeit nicht untersucht.

4.2.1.4 Struktur

Auf Grundlage der röntgenographischen Daten wird kristalline Antimonsäure innerhalb des Gerüsts der Pyrochlorstruktur (allgemeine Schreibweise $\text{A}_2^{2+}\text{B}_2^{5+}\text{O}_7$ bzw. $\text{A}_2^{2+}\text{B}_2^{5+}\text{O}_6\text{O}'$ [70]), Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m}$, als eine Struktur mit Kationenleerstellen anstelle des Kations A interpretiert [58]. Leerstellen in Ionengittern werden in der erweiterten Formelschreibweise üblicherweise als leeres Quadrat dargestellt, d.h. im Fall der kristallinen Antimonsäure: $\square_2\text{Sb}_2^{5+}(\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$.

Die häufig verwendete Formel $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ resultiert demnach aus der Notwendigkeit, den Ergebnissen der Strukturanalyse und daher der allgemeinen Schreibweise für Festkörper, die in Pyrochlorstruktur kristallisieren, gerecht zu werden. Die Schreibweise als $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ verdeutlicht gleichzeitig zwei Eigenheiten der kristallinen Antimonsäure, auf die im Folgenden eingegangen wird.

Im Pyrochlorgerüst müssten alle Wyckoff-Positionen (48f) der Elementarzelle (EZ) mit Anionen besetzt sein. Dies entspräche 48 Anionen pro Elementarzelle. Da die acht Formeleinheiten pro Elementarzelle lediglich 40 Sauerstoffatomen entsprechen, ergäbe sich unter bloßer Berücksichtigung der Oxid-Ionen von (hypothetischer) wasserfreier Antimonsäure, Sb_2O_5 , beim Aufbau der Pyrochlor-Elementarzelle der kristallinen Antimonsäure ein Defizit von acht Anionen. In der realen Struktur von

kristalliner Antimonsäure wird dieses Defizit jedoch durch Sauerstoffatome von Wassermolekülen kompensiert. Der Umstand, dass Wassermoleküle strukturbildende Bestandteile der Substanz sind, erklärt warum kristalline Antimonsäure nicht in wasserfreier Form existieren kann, beziehungsweise warum eine vollständige Entwässerung mit einer grundlegenden strukturellen Veränderung einhergeht.

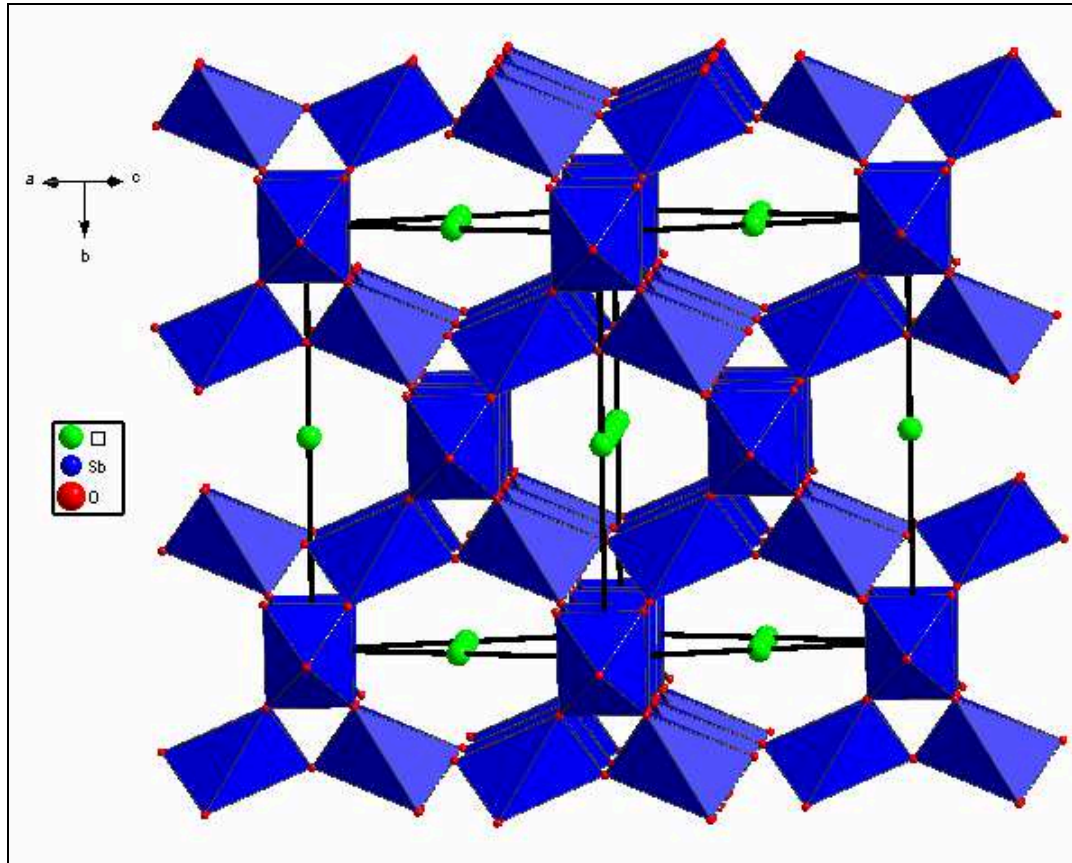


Abbildung 25: Pyrochlorstruktur der kristallinen Antimonsäure. Sechs Sauerstoffatome (rot) umgeben in Form eines leicht verzerrten Oktaeders ein Antimonatom (im Zentrum der blauen Oktaeder); grüne Kugeln markieren die Position (16d) der Kationenfehlstellen; eine weitere Kavität befindet sich auf Wyckoff-Position (8b) in den trigonalen Kanälen, die jeweils an den Ecken der hexagonalen Fenster sitzen.

Abbildung 25 zeigt die defekte Pyrochlorstruktur als dreidimensionales Gerüst von eckenverknüpften Sauerstoffoktaedern. Die pentavalenten Kationen B (Sb^{5+}) befinden sich auf Wyckoff-Position (16c) in den Zentren dieser Oktaeder und stehen ihrerseits in Form regelmäßiger, eckenverknüpfter Tetraeder zueinander, das heißt in Form eines dreidimensionalen Kagome-Gitters. Somit besteht die EZ aus 16 eckenverknüpften $[\text{SbO}_{6/2}]^-$ -Oktaedern. Insgesamt weist dieses Gerüst einen deutlich anionischen Charakter auf, der in reinem $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ durch Protonen ausgeglichen wird.

Ein zweites Charakteristikum der Verbindung wird in der erweiterten Schreibweise $\square_2\text{Sb}_2^{5+}(\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$ hervorgehoben: die durch den Platzhalter beschriebene Leerstelle des Kations A. Üblicherweise wird auf diese Platzhalter verzichtet, sie stellen lediglich eine Formalität zum Hinweis auf den Unterschied zur namensgebenden Verbindung dar. Chemisch gesehen kommt diesem Unterschied bei der kristallinen Antimonsäure mehr als nur formale Bedeutung zu. Die durch das Fehlen des Kations A in den Zentren der vier großen hexagonalen Fenster - Positionen (16d) - der Elementarzelle bedingten Vakanzen sind ausschlaggebend für die Ionenaustauschereigenschaften der Substanz. Die Fenster sind untereinander in drei Raumrichtungen verbunden und durchziehen tunnelartig die gesamte Struktur, woraus sich eine sehr große innere Oberfläche ergibt. In reiner kristalliner Antimonsäure sind die hexagonalen Fenster statistisch mit Wassermolekülen besetzt, wobei deren Konzentration abhängig ist von der Art der Synthese sowie von Temperatur, Feuchte, Druck etc. bei der Lagerung.

Begünstigt durch den anionischen Charakter des $[\text{SbO}_6]$ -Gerüsts können in diese Kavitäten abhängig von den experimentellen Bedingungen (pH-Wert, Temperatur, Zeitraum etc.) auch Kationen eingelagert werden. Im Austausch gibt die kristalline Antimonsäure Protonen ab.

Eine weitere, kleinere Kavität, die ebenfalls in geringem Umfang statistisch mit Wassermolekülen besetzt ist, existiert mit Zentrum auf Position (8b). Auch diese Position ist an Ionenaustauschvorgängen beteiligt, kann allerdings nur von kleinen Kationen (v.a. Alkali- und Erdalkalimetallkationen der ersten Perioden) besetzt werden.

Dementsprechend hoch sind die Kapazitäten, die kristalline Antimonsäure für einige Metallkationen aufweist [67]. Für Strontium wurden Kapazitäten von 0,31 mol/mol bei $\text{pH} < 3$ und von 1 mol/mol in alkalischen Lösungen ermittelt [55,57].

Die Konzentration der Wassermoleküle in den Positionen (8b) und (16d) hat direkte Auswirkungen auf die Abmessungen der Elementarzelle. So hat die Aufnahme von Wassermolekülen an diesen Positionen eine Aufweitung der Zelle zur Folge. Literaturangaben zufolge [60,71] variiert der Gitterparameter a in kristalliner Antimonsäure zwischen 1020 und 1038 pm bei Wassergehalten zwischen $n = 2$ und $n = 4$. Andere Quellen liefern einen Gitterparameter von 1020 pm für $n = 1$ [71] oder 1025 pm für $n = 4$ [55]. Aufgrund der widersprüchlichen Angaben können diese

Werte nur dazu verwendet werden, die Größenordnung etwaiger Veränderungen der Kristallstruktur abzuschätzen.

4.2.2 Kristalline Antimonsäure als Ionenaustauscher

4.2.2.1 Verteilungskoeffizienten für Strontium, Yttrium und Zirkonium

Die quantitative Trennung von Strontium und Yttrium mittels kristalliner Antimonsäure gelingt sowohl in verdünnter Salzsäure als auch in verdünnter Salpetersäure. Aufgrund der höheren Effektivität wird Salpetersäure bei den beschriebenen Anwendungsbeispielen der Literatur bevorzugt [52,67].

Für den Radionuklidgenerator wurde Salzsäure als Elutionsmittel gewählt [43], weil Salpetersäure aufgrund ihrer oxidierenden Wirkung nicht mit den zu markierenden, organischen Substanzen in Kontakt gebracht werden kann. Zur Ermittlung möglicher Bedingungen für die Strontium/Yttrium-Trennung werden die Verteilungskoeffizienten bei Salzsäurekonzentrationen zwischen 0,01 M und 1 M bestimmt (Abbildung 26). Die Bestimmung der D_W -Werte von Zirkonium soll dabei Informationen über das zu erwartende Verhalten von Zirkonium-90 auf einer Ionenaustauschersäule im Generator liefern.

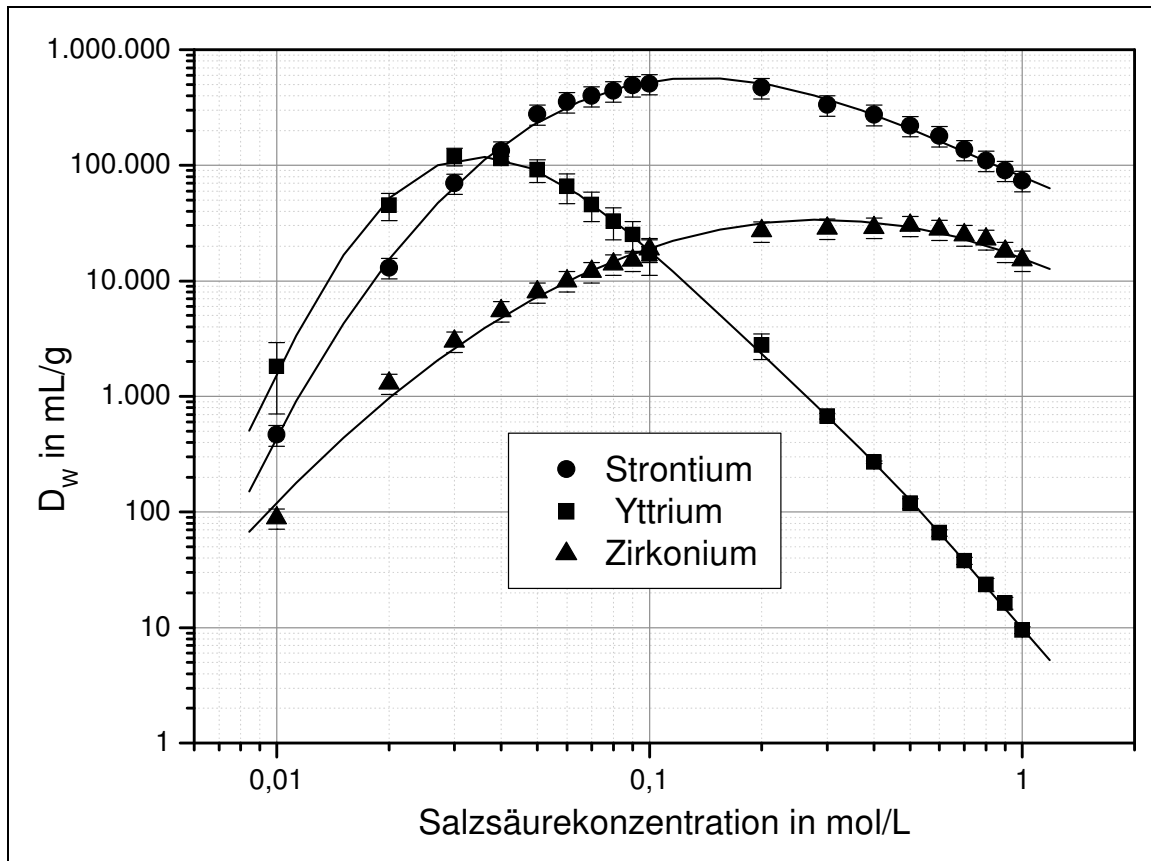


Abbildung 26: Verteilungskoeffizienten D_w von Strontium, Yttrium und Zirkonium für kristalline Antimonsäure in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration.

Das Adsorptionsvermögen gegenüber Zirkonium ähnelt dem für Strontium festgestellten, wobei die Verteilungskoeffizienten für Zirkonium im betrachteten Bereich eine Größenordnung unter denen des Strontium liegen. Die Koeffizienten für Zirkonium nehmen zwischen 0,06 und 1 M Salzsäure durchgehend Werte über 10^4 mL/g an. Übertragen auf eine Nuklidgeneratorsäule bedeutet dies, dass Zirkonium-90 bei Wahl eines Elutionsmittels im Bereich von 0,1 bis 1 M auf der Säule zurückgehalten wird und somit die Bindung des Yttrium-90 an das Zielmolekül nicht behindern kann.

Es zeigt sich, dass die Yttrium-Adsorption in kristalliner Antimonsäure bei Salzsäurekonzentrationen um 0,03 M ein Maximum ($D_w > 10^5$ mL/g) durchläuft und mit steigender Konzentration um vier Größenordnungen bis auf ca. 10 mL/g bei 1 M Salzsäure abnimmt.

Die Strontium-Adsorption an kristalliner Antimonsäure erreicht im Konzentrationsbereich zwischen 0,1 und 0,2 M Salzsäure ein Maximum mit Werten um 10^6 mL/g. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Bereich die Adsorption unter den gewählten Bedingungen vollständig war. Deshalb musste an diesen

Punkten zur Berechnung der Verteilungskoeffizienten aus den gammaspektrometrischen Daten die Nachweisgrenze für Strontium-85 eingesetzt werden. Oberhalb einer Salzsäure-Konzentration von 0,2 M lässt die Strontium-Adsorption langsam nach, erreicht bei 1 M Salzsäure jedoch immer noch einen Wert von etwa 10^5 mL/g.

Bei einer Salzsäurekonzentration von 1 M wird in den Verteilungskoeffizienten demnach ein Unterschied von vier Größenordnungen sowohl zwischen Strontium und Yttrium als auch zwischen Zirkonium und Yttrium erreicht. Somit sollte eine quantitative Trennung von Yttrium und Strontium/Zirkonium mit 1 M Salzsäure durch eine Chromatographiesäule aus kristalliner Antimonsäure möglich sein. Gleichzeitig lassen Verteilungskoeffizienten von 10 mL/g für Yttrium erwarten, dass zur Trennung relativ geringe Elutionsvolumina nötig sind.

Wie beim AnaLig® Sr-01 ergibt sich ein Unterschied von vier Größenordnungen in den Verteilungskoeffizienten. Zwar ist die im Fall des AnaLig® Sr-01 benötigte 0,05 M Salzsäurelösung im Hinblick auf die Weiterverarbeitung günstiger. Die Herstellung einer isotonischen Kochsalzlösung aus 1 M Salzsäure ist jedoch möglich, ohne dass die Anwendung dadurch gefährdet wird.

4.2.2.2 Löslichkeit der kristallinen Antimonsäure im pH-Bereich -0,5 bis 11

Die Aussagekraft und Vergleichbarkeit von Verteilungskoeffizienten hängt unter anderem davon ab, wie stabil der untersuchte Ionenaustauscher im entsprechenden Extraktionsmittel ist. Da die Angaben zur chemischen Stabilität der kristallinen Antimonsäure nicht eindeutig sind, wird die Löslichkeit des selbst hergestellten Materials mit internem Antimon-125-Standard in Lösungen mit verschiedenen pH-Werten bestimmt. Neben der Information zur Gültigkeit der ermittelten D_W -Werte gibt die Bestimmung der pH-abhängigen Löslichkeit auch Auskunft über das zu erwartende *bleeding*-Verhalten von kristalliner Antimonsäure in Elutionsstudien.

Die Kenntnis des gelösten Anteils an kristalliner Antimonsäure ist erforderlich, um die dadurch bedingten Kapazitätsverluste abschätzen zu können. Verteilungskoeffizienten geben im Wesentlichen das Verhältnis zwischen adsorbiertem und noch in Lösung befindlichem Anteil des Tracers unter Einfluss eines bestimmten Lösungsmittels wieder. Kommt es zu einem Kapazitätsverlust werden falsche Ergebnisse, d.h. zu kleine D_W -Werte, ermittelt.

Ein relevanter Kapazitätsverlust aufgrund von Auswaschung ist bei Verwendung der kristallinen Antimonsäure in einer Ionenaustauschersäule kaum zu befürchten. Vielmehr liegt das Problem in diesem Fall beim Eluat: Ein Nuklidgenerator für medizinische Anwendungen muss gewährleisten, dass mit Hinblick auf Komplexierung und Applikation des Yttrium-90-Präparats keinerlei Fremdstoffe im Eluat enthalten sind. Eine dauerhafte Mitelution von Antimon, gleichgültig in welcher Form, ist als Ausschlusskriterium für dieses Material zu werten. Die Löslichkeit wird für Salzsäure- bzw. Ammoniumhydroxidlösungen mit pH-Werten von 0 bis 11, sowie für die Konzentrationen 2 M und 3 M Salzsäure bestimmt.

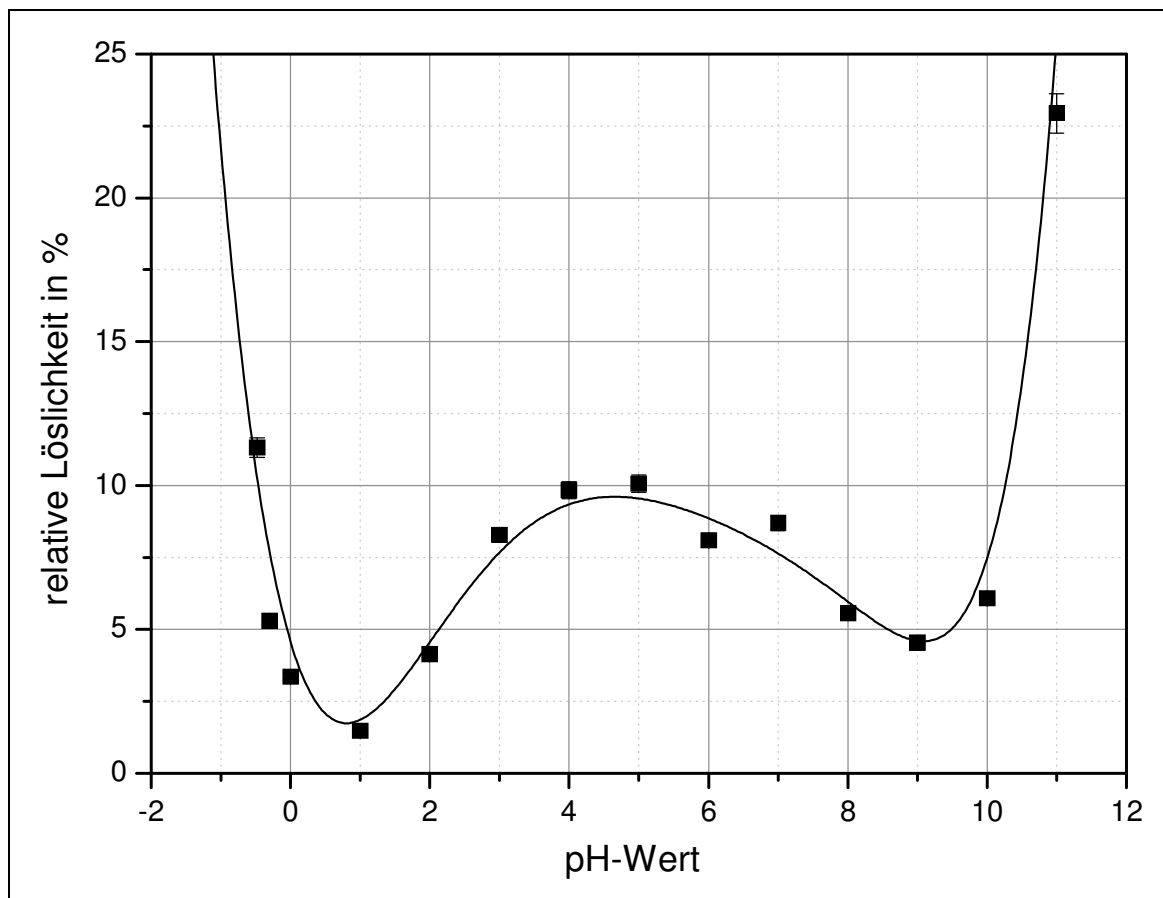


Abbildung 27: Relative Löslichkeit von kristalliner Antimonsäure in Abhängigkeit des pH-Wertes. Einstellung der pH-Werte mittels Salzsäure und/oder Ammoniumhydroxid.

Nach Abbildung 27 existieren drei pH-Bereiche, in denen ein hoher Anteil an gelöstem Antimon-125 zu erwarten ist. In jedem der Bereiche liegt Antimon jeweils in anderer chemischer Form vor.

Die Löslichkeit der kristallinen Antimonsäure in Salzsäure mittlerer Konzentrationen (pH -0,5) ist auf die Bildung des Hexachloro-Antimon(V)-Komplexes zurückzuführen. Mit abnehmender Salzsäure-Konzentration verschiebt sich das Gleichgewicht vom

Chloro-Komplex zur Antimonsäure. Ein Minimum der Löslichkeit zeigt sich bei einem pH-Wert von 1. Mit steigendem pH-Wert steigt auch die Löslichkeit der Antimonsäure wieder an. Im Alkalischen löst sich Antimonsäure unter Bildung des Hexahydroxo-Antimon(V)-Komplexions $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$.

Bei pH 9 erreicht die relative Löslichkeit ein lokales Minimum von 4,5%. Möglicherweise entspricht dieser Punkt der Bildung schwerlöslicher Antimon-Oxid-Hydroxid-Verbindungen oder Polykondensaten, aus denen erst bei weiterer Zunahme der Hydroxid-Konzentration der lösliche Antimonhexahydroxokomplex entsteht.

Die Lösungen der pH-Werte 6, 7 und 8 werden unter Verwendung von Salzsäure und Ammoniaklösung eingestellt. In diesem Bereich ist eine Interpretation schwierig. Es ist unwahrscheinlich, dass sich unter diesen Bedingungen innerhalb der kurzen Konditionierungszeit nachweisbare Mengen $[\text{SbCl}_6]^-$ bzw. $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ bilden können. Im neutralen Bereich sind die Konzentrationen von Protonen und Hydroxid-Ionen im Gleichgewicht und gleichermaßen niedrig, so dass das Gleichgewicht zur Bildung der Komplexionen auf der Seite der ungelösten Antimonsäure liegen muss. Daher wird angenommen, dass unter diesen Bedingungen kleinste Partikel der kristallinen Antimonsäure, begünstigt durch deren anionischen Charakter, als Dispersion in der Lösung vorliegen. Es ist unklar, ob dieses Verhalten der von ABE *et al.* [60] als Peptisation interpretierten Beobachtung entspricht, dass sich kristalline Antimonsäure aus stark verdünnter Salzsäure nicht völlig abfiltrieren lässt. Der Vergleich von filtrierten mit zentrifugierten Proben in diesem pH-Bereich deutet auf die Bildung einer Dispersion hin (Tabelle 10): Nach Suspension von $^{(125)}\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in Wasser und Trennung beträgt der Anteil an gelöstem Antimon-125 im Filtrat 8%, im Zentrifugat 12%. Im Gegensatz zu ABE [60] gelingt also die Unterdruck-Filtration, obwohl die verwendeten Celluloseacetat-Filter mit einer Porengröße von $0,45\ \mu\text{m}$ eigentlich ungeeignet sind. Für die Effektivität der Filtration ist die durch die Handhabung verursachte elektrostatische Aufladung der Filter verantwortlich zu machen.

Tabelle 10: Vergleich der Effektivität von Filtration und Zentrifugation nach Suspension von kristalliner Antimonsäure in Wasser. Filtration: 0,45 µm Celluloseacetat-Filter, Unterdruck 200 mbar. Zentrifugation: 4000 rpm. Antimon-125-Gehalt im Filtrat bzw. Zentrifugat bezogen auf den Gesamtgehalt an Antimon-125 in der suspendierten Antimonsäure-Probe.

Verfahren	Anteil gelöstes Antimon
Filtration	7,9%
Zentrifugation 10 min	11,8%
Zentrifugation 30 min	12,8%
Zentrifugation 60 min	12,6%

Da die elektrostatische Aufladung der Filter ein Nebeneffekt ist, der sich nicht zuverlässig reproduzieren lässt, wird für die Trennung fest/flüssig (z.B. bei der Bestimmung von Verteilungskoeffizienten) in dieser Arbeit grundsätzlich die Zentrifugation bevorzugt.

4.2.2.3 Elutionsstudien zum bleeding-Verhalten

In einer Elutionsstudie soll das bleeding-Verhalten von kristalliner Antimonsäure untersucht werden. Dazu werden zwei Säulen (3 mL Säulenkörper mit Polyethylenfritte, *Fa. Eichrom*) mit jeweils 200 mg Substanz gepackt. In regelmäßigen Abständen von 20 bis 24 Stunden werden die Säulen mit 3 mL 1 M Salzsäure eluiert. Die Elution der ersten Säule erfolgt per Gravitation. Da die Flussraten auf Grund des feinkristallinen Materials sehr niedrig sind, wird die Elution der zweiten Säule mit Hilfe einer Vakuumkammer (*Fa. Brand*) beschleunigt. Anhand des im Eluat enthaltenen Antimon-125 soll unabhängig von der vorliegenden Spezies die relative Löslichkeit des Säulenbettes bestimmt werden.

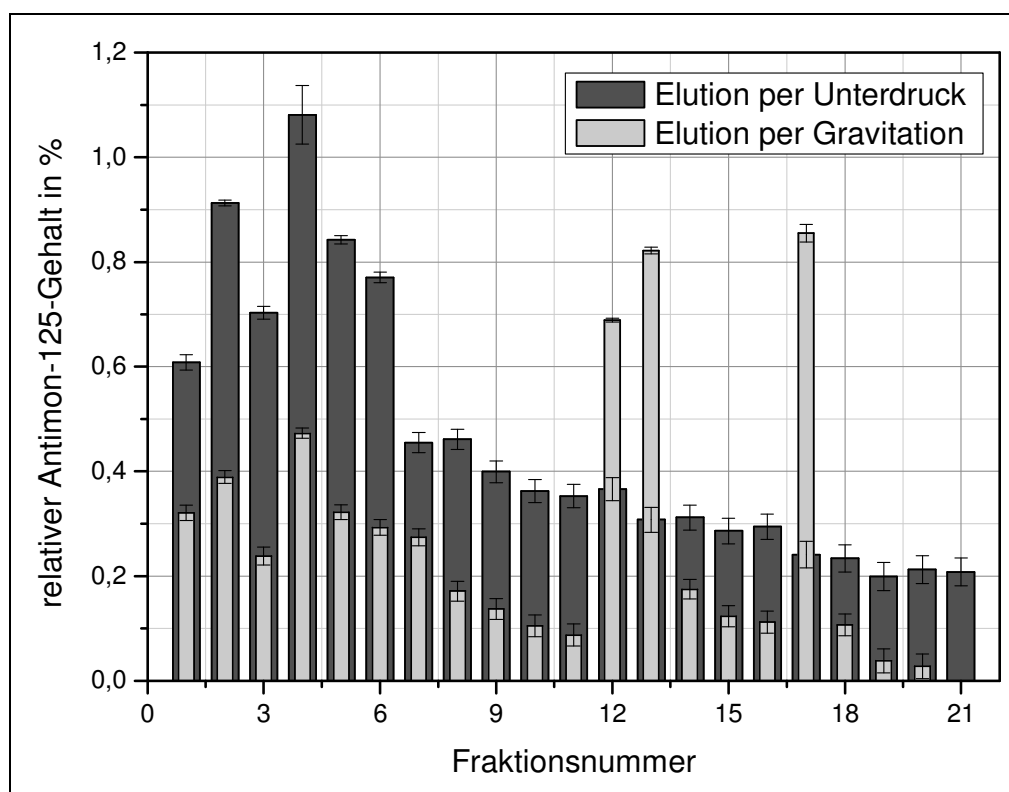


Abbildung 28: Elutionsstudie zum bleeding-Verhalten von kristalliner Antimonsäure. Säulen: je 200 mg kristalline Antimonsäure; Elutionsvolumen/-mittel: 3 mL 1 M Salzsäure. Relativer Antimon-125-Gehalt: Antimon-125-Gehalt im Eluat bezogen auf den Gesamtgehalt an Antimon-125 in der Säule.

Abbildung 28 zeigt den je Fraktion eluierten Anteil Antimon-125 bezogen auf den Gesamtgehalt an Antimon-125 in der entsprechenden Säule. Auffällig ist, dass die Beschleunigung der Elution durch Unterdruck das *bleeding* grundsätzlich um den Faktor zwei bis drei gegenüber der unbeeinflussten Elution erhöht. Auf der anderen Seite tritt bei der konventionellen Elution ein Problem auf, das durch den Unterdruck offensichtlich vermieden wird: die Fraktionen 12, 13 und 17 stammen von Elutionen, vor denen deutlich mehr als 24 Stunden vergingen und enthalten zwei- bis viermal soviel Antimon wie die entsprechenden Fraktionen der anderen Säule.

Insgesamt werden mit den ersten sechs Fraktionen etwa 2% (Gravitation) bzw. 5% (Unterdruck) des enthaltenen Antimon-125 aus dem Säulenbett gespült. Da die Löslichkeit von kristalliner Antimonsäure in 1 M Salzsäure extrem gering ist, wird davon ausgegangen, dass das *bleeding*-Verhalten im Wesentlichen auf kleinste Kristalle zurückzuführen ist (s. Tabelle 16), die durch die Poren der Polyethylenfritte dringen. Dafür spricht zum einen, dass die nullte Fraktion, d.h. die Aufgabelösung des aufgeschlämmten Säulenmaterials milchig trüb ist und zum anderen, dass das *bleeding* durch den Unterdruck verstärkt wird.

Erst nach etwa 20 Fraktionen sinkt der relative Antimon-125-Gehalt des Eluats unter 0,1% bzw. 0,3%.

Die Ergebnisse der Elutionsstudie legen zwei Maßnahmen nahe, mit denen sich das *bleeding*-Verhalten eines Säulenbettes aus kristalliner Antimonsäure minimieren ließe. Zum einen müsste der Porendurchmesser des unteren Säulenabschlusses möglichst gering sein, was jedoch negative Auswirkungen auf die Flussraten hätte. Zum anderen müsste die Partikelgröße des Säulenmaterials erhöht werden, was einerseits das *bleeding* reduzieren und andererseits die Flussraten erhöhen sollte. Der Anteil auswaschbarer Bestandteile in einer gefertigten Säule sollte sich durch wiederholtes Spülen vor der eigentlichen Verwendung entfernen lassen.

4.2.3 Generatorvorversuch

Auf der Grundlage dieser viel versprechenden Ergebnisse wird ein Generatorvorversuch durchgeführt. Auf ein Säulenbett aus kristalliner Antimonsäure wird eine definierte Menge Strontium/Yttrium-90-Lösung im radioaktiven Gleichgewicht aufgegeben. Außerdem wird zur Überwachung des Strontium-Durchbruchs eine bekannte Menge einer Strontium-85-Standardlösung aufgegeben. Es ist vorgesehen, diese Säule in regelmäßigen Abständen mit 1 M Salzsäure zu eluieren und die Aktivität des Yttrium-90 sowie des Strontium-85 im Eluat zu bestimmen.

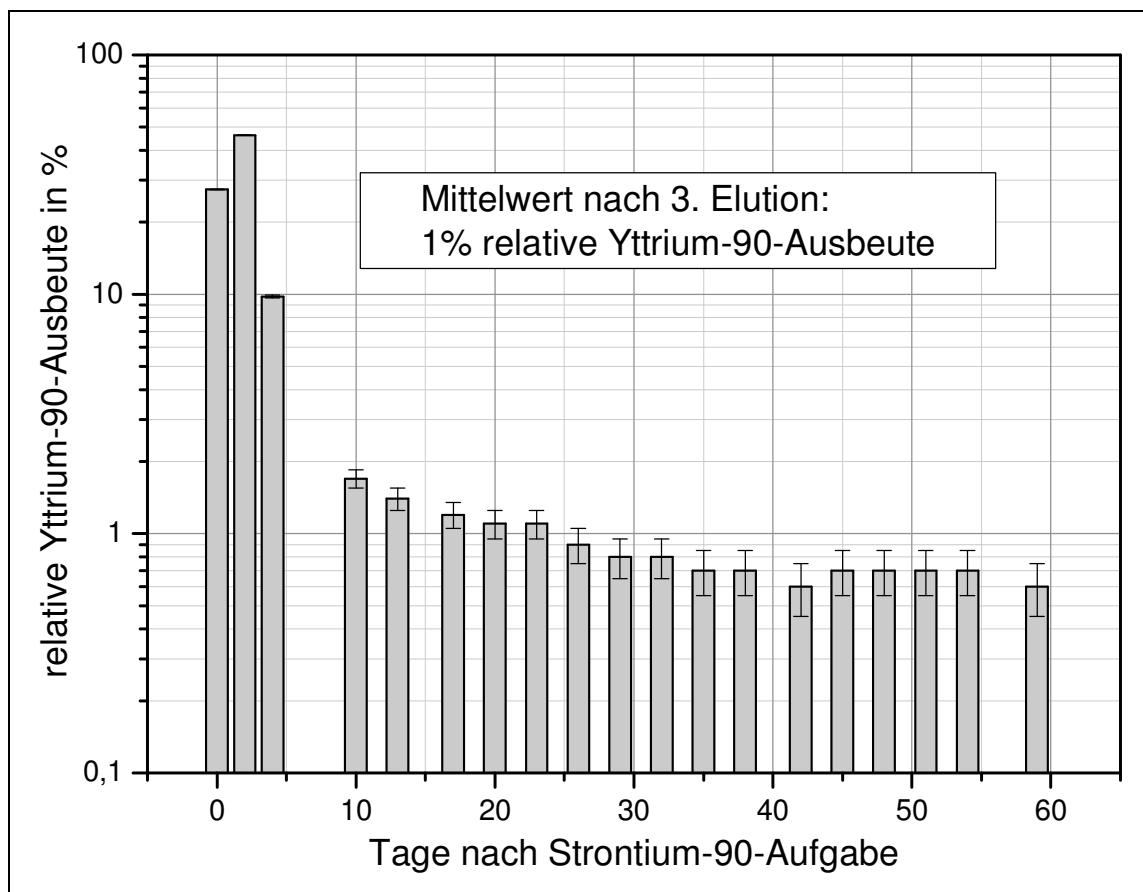


Abbildung 29: Elutionsprofil des Generatorvorversuchs mit kristalliner Antimonsäure. Relative Yttrium-90-Ausbeute je Elution. Elutionsmittel: 1 M Salzsäure. Elutionsvolumen: 3 mL für Fraktionen 1 bis 3, 20 mL ab Fraktion 4.

Anhand von Gleichung (1.7) wird die Ausbeute jeder Fraktion auf die zum Elutionszeitpunkt vorhandene Yttrium-90-Aktivität normiert. Unter der Voraussetzung, dass die chemischen Ausbeute 100% beträgt, ist dann im Elutionsprofil für jede Fraktion eine Yttrium-90-Ausbeute von 100% zu erwarten.

Wie Abbildung 29 zeigt, liegt bereits die Ausbeute der ersten Fraktion deutlich unter dem Erwartungswert. Auch nach einer Regenerationsphase von zwei Tagen und einer Vergrößerung der Elutionsvolumina stellt sich kein Erfolg ein. Nach der dritten Elution fällt die relative Yttrium-90-Ausbeute schließlich dauerhaft unter 2%.

Dieser Befund steht im offensichtlichen Widerspruch zum Ergebnis aus dem Vergleich der Verteilungskoeffizienten. Er ist nur durch ein Phänomen zu erklären, das bei der Übertragung der Ergebnisse, die im *batch*-Verfahren erhalten werden, auf eine chromatographische Säule übersehen wurde oder generell nicht zu ermitteln ist. Eine nahe liegende Erklärung ist die Veränderung der Ionenaustauschereigenschaften des Säulenmaterials durch den andauernden Kontakt mit dem

Elutionsmittel. Darüber hinaus soll überprüft werden, ob die Bestimmung der D_W -Werte nach Gleichung (3.2) konstante Ergebnisse liefert, wenn das Verhältnis zwischen Yttrium-Konzentration und eingesetzter Antimonsäure kleiner wird.

Bei Berücksichtigung des zeitlichen Parameters erscheinen zwei unterschiedliche Ansätze möglich:

1. durch Neutralisationsreaktionen während der Regenerationsphase steigt der pH-Wert des Elutionsmittels in der Säule oder
2. der permanente Kontakt mit 1 M Salzsäure induziert eine Veränderung der kristallinen Struktur.

Die Auswirkung einer pH-Veränderung von pH 0 zu pH 1 verdeutlicht Abbildung 26: In diesem Fall steigen die Verteilungskoeffizienten von Yttrium sehr schnell um bis zu vier Größenordnungen an. Das bedeutet, dass bereits eine geringe Verdünnung der 1 M Salzsäure eine drastische Steigerung der Yttrium-Retention auf der Säule zur Folge hat.

Zwar scheidet eine pH-Änderung durch den Kontakt mit 1 M Salzsäure eigentlich aus, da kristalline Antimonsäure übereinstimmend als nicht-amphoter beschrieben wird [62]. Um sicherzustellen, dass dies auch für die verwendete Antimonsäure gilt, muss dieser Aspekt dennoch in die Untersuchungen einbezogen werden.

4.2.3.1 Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit der Aktivitätskonzentration

Die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration des eingesetzten Yttrium-88-Standards soll zeigen, ob sich das Gleichgewicht des Ionenaustauschs bei sehr kleinen Yttrium-Konzentrationen auf die Seite des adsorbierten Kations verlagert.

Tabelle 11: Verteilungskoeffizienten für Yttrium in Abhängigkeit von der Konzentration. Bestimmung mit jeweils 10 mg kristalliner Antimonsäure und 1 mL 1 M Salzsäure.

Yttrium-88-Konzentration in nmol/L	Verteilungskoeffizient D_W in mL/g
4,0	$9,86 \pm 1$
1,1	$14,3 \pm 5$
0,3	$12,9 \pm 2$

Wie Tabelle 11 zeigt, besitzt Gleichung (3.2) auch bei sehr geringen Yttrium-Konzentrationen Gültigkeit.

4.2.3.2 Amphoterie

Literaturangaben zufolge existieren neben der kristallinen Modifikation der Antimonsäure zwei amorphe Spezies [60]. Von diesen reagiert eine Form amphoter. Wenn das im Generatorvorversuch verwendete Säulenmaterial den pH-Wert von 1 M Salzsäure anhebt, kann dies möglicherweise ein Hinweis darauf sein, dass die Antimonsäure bei der Herstellung nicht vollständig kristallisiert ist.

Zur Bestimmung des Einflusses von kristalliner Antimonsäure auf den pH-Wert des Elutionsmittels werden Aliquote der Substanz in 1 M Salzsäure über verschiedene Zeiträume konditioniert. Anschließend wird der pH-Wert der Lösung mit dem pH-Wert der verwendeten 1 M Salzsäure verglichen.

Tabelle 12: Änderung des pH-Werts in Abhängigkeit von der Konditionierungsdauer mit 1 M Salzsäure.

Konditionierungsdauer	pH-Änderung gegenüber 1 M HCl
1 Stunde	+0,03 ± 0,01
1 Tag	+0,04 ± 0,01
28 Tage	+0,09 ± 0,01

Beim Kontakt des Substrats mit kristalliner Antimonsäure ergibt sich zwar eine geringe Verschiebung des pH-Wertes hin zu größeren Werten (Tabelle 12), am deutlichsten nach vier Wochen, allerdings liegt dieser Unterschied im Bereich der Messunsicherheit der pH-Elektrode ($\pm 0,05$ pH). Eine Erklärung für die zunehmende Yttrium-Adsorption lässt sich aus diesem Ergebnis selbst bei strenger Auslegung nicht ableiten. In diesem Fall bedeuten die ermittelten Änderungen der pH-Werte lediglich eine Konzentrationsänderung von 1 M nach 0,9 M Salzsäure bzw. (nach vier Wochen Konditionierung) 0,81 M Salzsäure, was zwar bereits eine merkliche Reduktion der Yttrium-Ausbeute zur Folge hätte, jedoch nicht deren vollständiges Ausbleiben. Um den beobachteten Anstieg der Adsorption auf eine pH-Änderung zurück führen zu können, müsste diese Änderung weitaus deutlicher ausfallen (s. Abbildung 26).

4.2.3.3 Vergleich von kristalliner Antimonsäure nach unterschiedlicher Aufarbeitung und Lagerung

Eine weitere, plausible Erklärung für den drastischen Rückgang der Yttrium-90-Ausbeute im Generatorvorversuch ist, dass die konstante Einwirkung des Elutionsmittels auf das Säulenmaterial eine Veränderung der Kristallstruktur zur Folge hat und dass sich dies auf das Ionenaustauscherverhalten auswirkt.

Unter den gegebenen Umständen ist die Zunahme der Einkristallgröße im Sinne einer Ostwald-Reifung [72] denkbar. Die Kinematik beim Wachstum eines Kristalls bedingt, dass die von den unterschiedlichen Netzebenen bestimmten Kristallflächen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten (Verschiebungsgeschwindigkeiten) wachsen [73]. Die äußere Erscheinungsform (Habitus) des Kristalls wird dann immer stärker von der Flächen mit den geringsten Verschiebungsgeschwindigkeiten bestimmt. Eine Ostwald-Reifung der Antimonsäure könnte dazu führen, dass zunehmend Kristallflächen überwiegen, die ein anderes Adsorptionsverhalten aufweisen als diejenigen der kleineren Kristallite.

Denkbar ist auch, dass eine Entwässerung der kristallinen Antimonsäure stattfindet. Die Abgabe von H_2O -Molekülen äußert sich in einer Verkleinerung der kubischen Elementarzelle. Die damit einhergehende Verkleinerung der Kavitäten muss Auswirkungen auf die Selektivität haben, da der Ionenaustauscher in der Lage ist, Ionen mit kleineren Radien zu adsorbieren. Eine Veränderung der Gitterkonstante der Kristallstruktur kann röntgenographisch erfasst oder zumindest qualitativ nachgewiesen werden. Wie beschrieben liegt reinem Sb_2O_5 eine andere Kristallstruktur zu Grunde als $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, so dass eine Quantifizierung des Ausmaßes der Verkleinerung durch Wasserabgabe nicht auf der Grundlage von Parametern der wasserfreien Verbindung geschehen kann. Da es keinen definierten, unteren Grenzwert gibt, den die Gitterkonstante annimmt, wenn n den Wert Null hat, ließe sich lediglich anhand der strukturellen Gegebenheiten auf theoretischem Wege ein Parameter für die minimal benötigte Anzahl Wassermoleküle ableiten. In diesem Punkt widersprechen sich die Literaturdaten. Die Werte der zur Gewichtskonstanz getrockneten, bei Raumbedingungen stabilen, Substanzen [56] weichen von den theoretischen Werten für n ab [58]. Somit ist ein allgemeingültiger Zusammenhang zwischen Kristallwassergehalt n und Gitterparameter a nicht ohne eigene Daten herzustellen.

Die Untersuchung dieses Phänomens erfolgt in dieser Arbeit lediglich qualitativ, indem ausgehend von einer anfangs hergestellten Probe kristalliner Antimonsäure

eine Änderung der Gitterkonstanten durch unterschiedliche Bedingungen nachgewiesen werden soll. Gleichzeitig wird mit Hilfe der Bestimmung von Verteilungskoeffizienten überprüft, ob sich das Adsorptionsverhalten durch die Einflüsse ändert. Dadurch soll zum einen ein Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Ionenaustauscherverhalten hergestellt werden. Zum anderen soll durch die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten eine mögliche Erklärung für die Beobachtungen im Zusammenhang mit dem Generatorvorversuch geliefert werden.

Die folgenden Punkte sollen untersucht werden:

- Wie stark ist der Wassergehalt n abhängig vom Lösungsmittel? Nimmt n irgendwann einen konstanten Wert an und falls ja, lässt sich diese Konstanz nach der Herstellung durch Lagerung im entsprechenden Lösungsmittel beschleunigt erreichen?
- Wie wirkt sich eine bestimmte Aufarbeitung bzw. Lagerung auf die Kristallinität und den Wassergehalt der Substanz aus und lässt sich dies röntgenographisch erfassen?

Zu diesem Zweck werden ausgehend von der vorhandenen kristallinen Antimonsäure (Bezeichnung: Ursubstanz, US), d.h. dem Produkt der SbCl_5 -Hydrolyse, folgende Verfahren gewählt:

Bezeichnung	Herstellung/Behandlung
RK:	rasch umkristallisiert aus konzentrierter Salzsäure
LK:	langsam umkristallisiert aus konzentrierter Salzsäure
S1M:	einen Monat gelagert in 1 M Salzsäure
SKo:	einen Monat gelagert in konzentrierter Salzsäure

Umkristallisation:

Es handelt sich nicht um eine Umkristallisation im eigentlichen Sinn, da ein Teil der Antimonsäure zu HSbCl_6 umgesetzt und erst durch erneute Hydrolyse wieder zu $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wird. Das Volumen der Salzsäure wird jedoch so gering gewählt, dass einige Kristalle erhalten bleiben und als Kristallisationskeime bei der erneuten Hydrolyse dienen können. Diese Re-Hydrolyse erfolgt zum einen sofort nach dem

Auflösen (Probe RK) und zum anderen durch offenes Lagern der Lösung in einer Apparatur (Probe LK), in der die Luftfeuchtigkeit permanent hoch gehalten wird (50-80% relative Feuchte). Letzteres soll durch langsames Diffundieren von Wasser in die Lösung eine kontrollierte Hydrolyse bewirken und zu einem regelmäßigen Kristallwachstum führen. Die so erzielte höhere Kristallinität der Probe soll späteren Alterungsprozessen - die im Wesentlichen eben dies beinhalten [60] - vorbeugen. Hauptsächlich von dieser Probe (LK) wird daher Aufschluss über das Ionenaustauscherverhalten mit zunehmender Alterung der Antimonsäure erwartet. In beiden Fällen wird der Niederschlag für etwa eine Woche bei 30°C in der überstehenden Reaktionslösung gelagert.

Lagerung:

Eine weitere zu klärende Frage ist, ob sich die alterungsbedingte Veränderung auch ohne Rekristallisation durch bloßes Lagern in Salzsäure erreichen lässt. Dazu werden zwei Aliquote zum einen in 1 M Salzsäure (Probe S1M) und zum anderen in konzentrierter Salzsäure (Probe SKo) suspendiert. Die Dauer dieser Behandlung beträgt jeweils einen Monat.

Die kristallinen Rückstände werden jeweils abfiltriert, mit Diethylether salzsäurefrei gewaschen, an der Luft getrocknet, gemörsert und pulverdiffraktometrisch untersucht.

Verteilungskoeffizienten

Für die fünf so gewonnen Substanzen werden in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration die Verteilungskoeffizienten der Elemente Strontium, Yttrium und Zirkonium bestimmt. Im direkten Vergleich der D_W -Werte aller Substanzen je Ionensorte soll sich herausstellen, welchen Einfluss die jeweilige Behandlung auf das Ionenaustauscherverhalten hat. Auf diese Weise lässt sich auch ermitteln, ob ähnliche Behandlungen zu ähnlichen Veränderungen der D_W -Werte führen, und im Folgenden, ob von den gewählten Bedingungen eine Tendenz abgeleitet werden kann, die bei stärkerer oder schwächerer Säurekonzentration zu erwarten wäre.

Verteilungskoeffizienten für Strontium

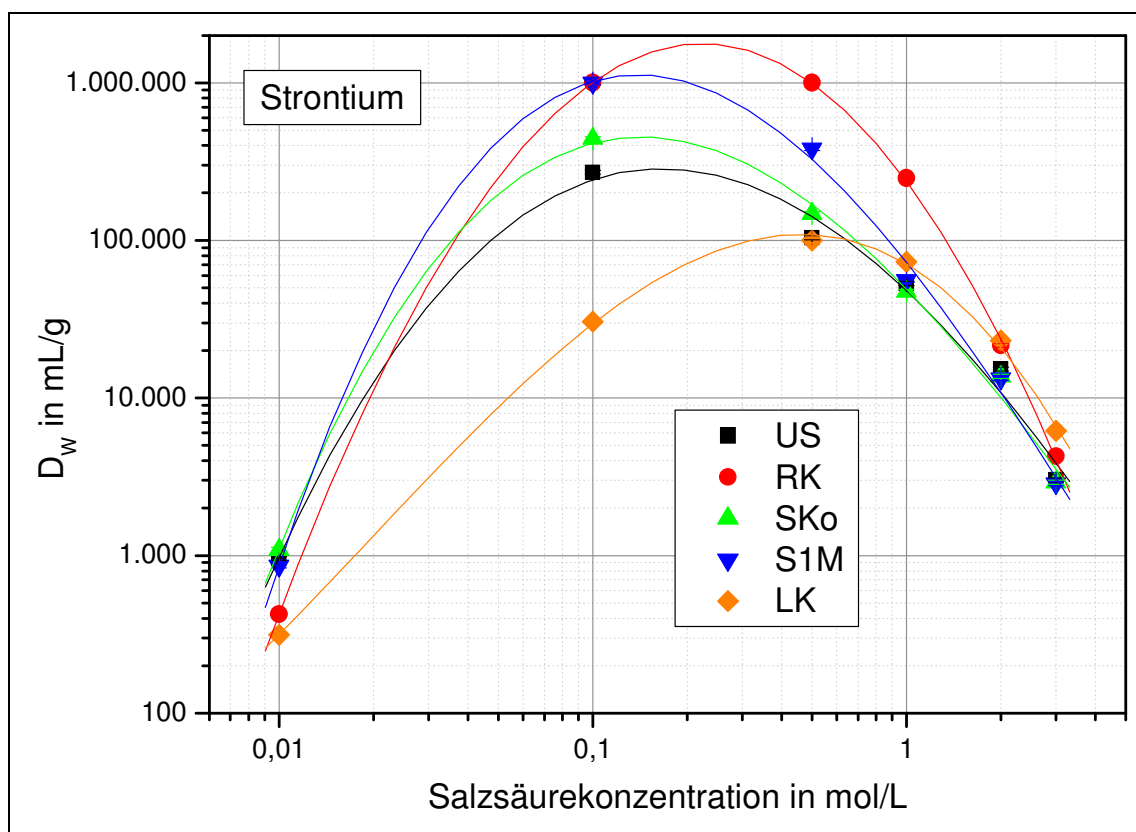


Abbildung 30: Verteilungskoeffizienten D_w für Strontium der Proben US bis LK kristalliner Antimonsäure bei unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen.

Ein Vergleich der Verteilungskoeffizienten (Abbildung 30) bestätigt, dass alle gewählten Behandlungswege gegenüber der Ursubstanz zu einer Veränderung der Strontium-Adsorption führen. Für alle Substanzen (außer LK) findet sich ein Adsorptionsmaximum im Bereich 0,1 M Salzsäure, mit abnehmender Konzentration sinken die Verteilungskoeffizienten sehr schnell und stark ab: der größte Unterschied ergibt sich für RK mit 4 Größenordnungen zwischen 0,1 und 0,01 M Salzsäure.

Bezüglich der für die Strontium/Yttrium-Trennung vorgesehenen Konzentration von 1 M Salzsäure lässt sich Folgendes festhalten: Durch Lagerung in 1 M (S1M) ebenso wie in konzentrierter Salzsäure (SKo) ändert sich die Strontium-Adsorption im Vergleich zur unbehandelten Antimonsäure praktisch nicht. Durch Umkristallisation dagegen lässt sich das Adsorptionsvermögen für Strontium steigern, und zwar um ca. 40% durch langsames (LK) und um 53% durch rasches Umkristallisieren (RK).

Insgesamt führen alle Verfahren (außer LK) gegenüber der Ursubstanz zu einer Steigerung der Strontium-Adsorption zwischen 0,1 und 1 M Salzsäure, wobei sich in diesem Bereich durch rasches Umkristallisieren die höchsten Verteilungs-

koeffizienten erzielen lassen. Im Bereich zwischen 0,1 und 1 M Salzsäure weist Antimonsäure, die aufgelöst und sofort wieder hydrolysiert wurde (RK), mit $D_w > 10^6$ mL/g die größten Verteilungskoeffizienten auf. An zweiter Stelle folgt die einen Monat in 1 M Salzsäure gelagerte Antimonsäure (S1M) mit einem Wert von 10^6 mL/g.

Entgegen den Erwartungen weist die Antimonsäure mit der höchsten vermuteten Kristallinität (LK) im Konzentrationsbereich unterhalb 1 M Salzsäure die kleinsten Verteilungskoeffizienten für Strontium auf, oberhalb dieser Konzentration sind die Werte etwas höher als bei den anderen Varianten. Für diese ergibt sich ein nahezu identisches Bild, das heißt die Strontiumadsorption durchläuft im Bereich 0,2 M ein Maximum (D_w zwischen 10^5 und 10^6 mL/g) und fällt kontinuierlich um etwa zwei Größenordnungen, wenn die Salzsäurekonzentration auf 3 M steigt beziehungsweise um drei Größenordnungen, wenn die Konzentration auf 0,01 M sinkt.

Zu beachten ist, dass die Verwendung von Salzsäurekonzentrationen über 1 M nicht ratsam ist, da sich kristalline Antimonsäure in diesen Lösungen bei längerem Kontakt langsam auflöst (s. Abbildung 27). Dieser Konzentrationsbereich wird hier lediglich einbezogen, um das Adsorptionsverhalten im Bereich oberhalb 1 M Salzsäure abzuschätzen. Da die Kontaktzeit bei dem verwendeten Vorgehen lediglich etwa 24 Stunden beträgt, ergeben sich keine erkennbaren Auswirkungen einer chemischen Zersetzung.

Nach Abbildung 30 wäre nach RK behandelte Antimonsäure am geeignetsten für eine effektive Strontiumadsorption.

Verteilungskoeffizienten für Zirkonium

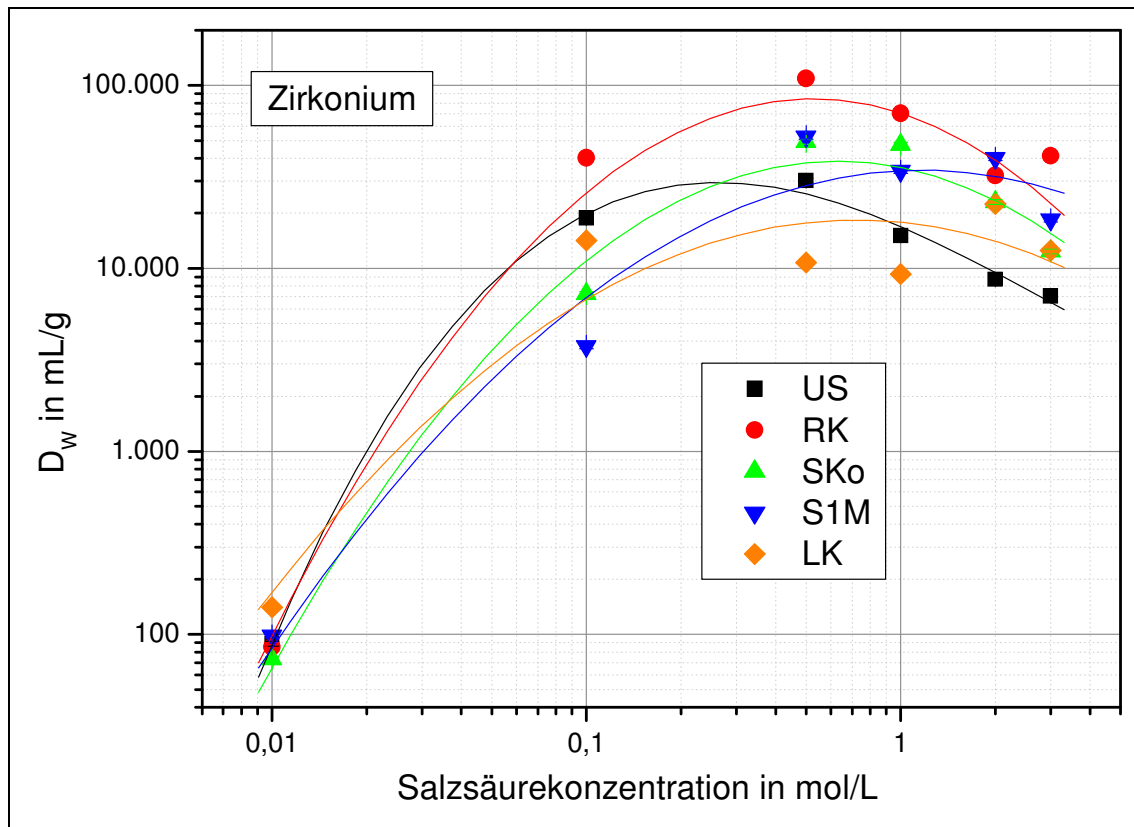


Abbildung 31: Verteilungskoeffizienten D_w für Zirkonium der Proben US bis LK kristalliner Antimonsäure bei unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Zirkoniumadsorption (Abbildung 31) weist in einem gewissen Umfang Ähnlichkeiten mit der des Strontiums auf: ab Konzentrationen von 0,1 M Salzsäure und darüber treten bei fast allen Proben Verteilungskoeffizienten im Bereich von 10^4 bis 10^5 mL/g auf, unterhalb 0,1 M nimmt die Adsorptionsfähigkeit um 2 bis 3 Größenordnungen ab. Auffällig ist jedoch wie bei Strontium die deutliche Divergenz der Verteilungskoeffizienten der beiden umkristallisierten Proben (RK und LK) ab Konzentrationen von etwa 0,1 M Salzsäure. Den höchsten Wert in 1 M Salzsäure liefert auch für Zirkonium das rasch umkristallisierte Material (RK), gefolgt von den beiden in Salzsäure gelagerten Proben (SKo und S1M), deren Kurven im gesamten betrachteten Bereich einen sehr ähnlichen Verlauf zeigen.

Die Zirkonium-Adsorption der langsam umkristallisierten Probe (LK) liegt an dieser Stelle sogar deutlich unterhalb der Ursubstanz.

Nach Abbildung 31 ergibt sich die beste Eignung für die Probe RK.

Verteilungskoeffizienten für Yttrium

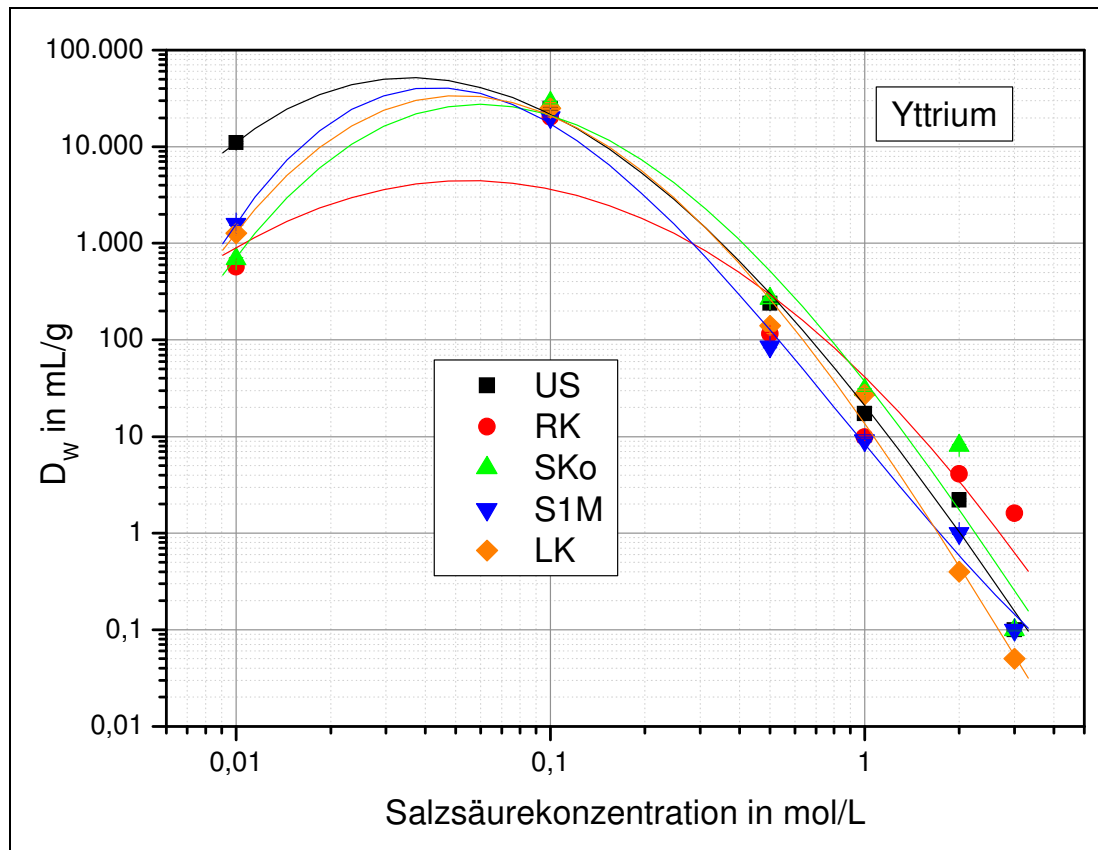


Abbildung 32: Verteilungskoeffizienten D_w für Yttrium der Proben US bis LK kristalliner Antimonsäure bei unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen.

Im Vergleich der Verteilungskoeffizienten für Yttrium (Abbildung 32) zeigen alle Proben ein relativ einheitliches Verhalten bei Konzentrationen unterhalb 1 M Salzsäure. Einen deutlichen Rückgang der Yttrium-Adsorption gegenüber der Ursubstanz zeigen die behandelten Substanzen bei 0,01 M. Oberhalb 1 M Salzsäure treten Abweichungen von bis zu zwei Größenordnungen auf.

Da mit RK/S1M beziehungsweise LK/SKo jeweils eine gelagerte und eine umkristallisierte Probe die gleichen Werte aufweisen, die zudem im ersten Fall unter und im zweiten Fall über den Werten der unbehandelten Probe (US) liegen, lassen die für 1 M Salzsäure ermittelten Verteilungskoeffizienten keine Interpretation im Sinne der Ausgangsthese zu.

Demnach verringern sowohl eine schnelle Umkristallisation (RK) als auch eine Lagerung in 1 M Salzsäure (S1M) die Yttrium-Adsorption durch kristalline Antimonsäure bei Verwendung von 1 M Salzsäure als Extraktionsmittel.

Übertragen auf eine mit Strontium-90 beladene kristalline Antimonsäure-Säule bedeutet dies, dass der längere Kontakt des Säulenbettes mit 1 M Salzsäure nach

einiger Zeit zu einer weiteren Verringerung der Yttrium-Adsorption führen sollte – was im direkten Widerspruch zu den Beobachtungen während der Generatorvorversuche steht. Dort sinkt die Yttrium-90-Ausbeute nach wenigen Elutionen auf $< 1\%$ (s. Abbildung 29).

Am deutlichsten zeigen sich die Auswirkung der Behandlungen beim Vergleich der Verteilungskoeffizienten von Strontium und Yttrium bei 1 M Salzsäure (Tabelle 13).

Tabelle 13: Vergleich der Verteilungskoeffizienten von Strontium und Yttrium für 1 M Salzsäure als Extraktionsmittel. Werte in mL/g.

Antimonsäure	Strontium	Yttrium
unbehandelt (US)	53.000	20
rasch umkristallisiert (RK)	81.000	10
langsam umkristallisiert (LK)	73.000	30
gelagert in 1 M Salzsäure (S1M)	56.000	10
gelagert in konz. Salzsäure (SKo)	47.000	30

Bei dieser für den Generator gewählten Konzentration des Elutionsmittels liefert rasch umkristallisierte Antimonsäure (RK) die deutlichsten Unterschiede im Vergleich zur unbehandelten Probe (US) und zwar sowohl eine Erhöhung der Strontium-Adsorptionsfähigkeit als auch eine Reduzierung der Yttrium-Retention um jeweils 50%. Genauso führt die Lagerung in 1 M Salzsäure (Probe S1M) zu einer Halbierung des D_W -Wertes von Yttrium, jedoch nur zu einer geringfügigen Zunahme des D_W -Wertes von Strontium.

Insgesamt ist der Einfluss der unterschiedlichen Bedingungen kaum als signifikant zu bezeichnen, da sich die Veränderungen jeweils innerhalb derselben Größenordnung bewegen. Auch lässt sich auf Grundlage der Ergebnisse nicht vorhersagen, wie sich eine bestimmte Behandlung auf das Ionenaustauscherverhalten auswirkt: Das Lagern in Salzsäure kann je nach Konzentration sowohl zu einem höheren (SKo) als auch zu einem niedrigeren (S1M) Yttrium-Adsorptionsvermögen führen. Gleiches gilt für den Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit der Umkristallisation und Erhöhung bzw. Verringerung der Yttrium-Verteilungskoeffizienten.

Darüber hinaus zeigt sich, dass der Vergleich der Koeffizienten nur eingeschränkt geeignet ist, eine Aussage über den Wassergehalt n der unterschiedlich hergestellten Substanzen zu treffen.

Pulverdiffraktometrie

Nach der Theorie, dass das veränderte Ionenaustauscherverhalten auf eine Änderung der Kristallstruktur zurückzuführen ist, sollten sich die Proben mit höherem Yttrium-Adsorptionsvermögen von den Proben mit verringertem Adsorptionsvermögen pulverdiffraktometrisch unterscheiden lassen.

Die Aufnahme bzw. Abgabe von Wassermolekülen durch die kristalline Antimonsäure führt zu einer Aufweitung bzw. Verkleinerung der Elementarzelle. Die Größenordnung dieser Änderungen liegt nach Literaturangaben im Bereich von einigen zehn Pikometern und kann röntgenographisch nachgewiesen werden. So wären im Diffraktogramm einer Substanz mit im Vergleich zur Ausgangssubstanz kleineren Elementarzelle die Reflexe zu größeren Beugungswinkeln hin verschoben. Abbildung 33 zeigt die Pulverdiffraktogramme der Proben US bis LK sowie die anhand von Literaturdaten [68] simulierten Reflexe eines $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $n = 3$ (Sim).

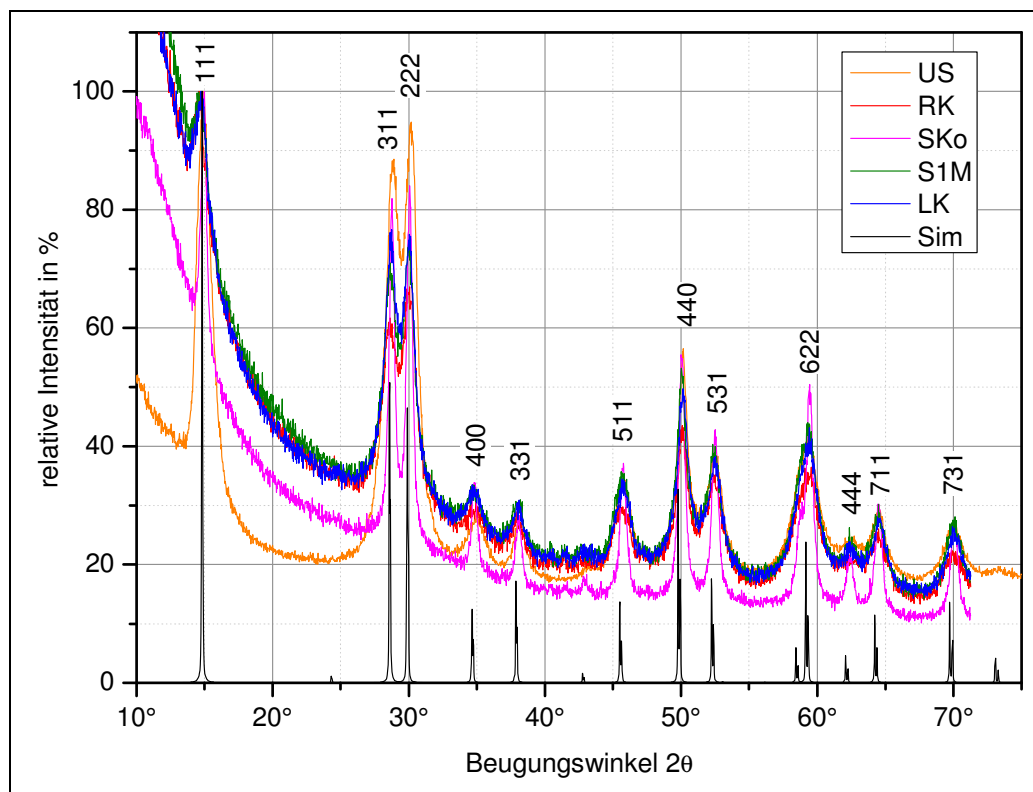


Abbildung 33: Pulverdiffraktogramme der kristallinen Antimonsäureproben US bis LK im Vergleich. Sim: nach [68] simuliertes Diffraktogramm.

Es kann zunächst festgehalten werden, dass es sich bei allen Proben um kristalline Antimonsäure handelt: In allen Diffraktogrammen stimmen die Anzahl der Reflexe sowie ihre relative Lage und die Intensitätsverhältnisse überein.

Mit Ausnahme von SKo zeigen alle Diffraktogramme sehr breite Reflexe. Dieser Effekt tritt häufig bei sehr feinkristallinen Proben auf, vor allem bei solchen, die durch Ausfällungsreaktionen gebildet wurden. Die höchste Kristallinität besitzt die in konzentrierter Salzsäure gelagerte Probe (SKo).

Am Beispiel der Reflexe (311) und (211) in Abbildung 34 bzw. des Reflexes (440) in Abbildung 35 lässt sich verdeutlichen, dass ein Vergleich der Proben im Hinblick auf Unterschiede in den Beugungswinkel durch die Breite der Signale erschwert wird.

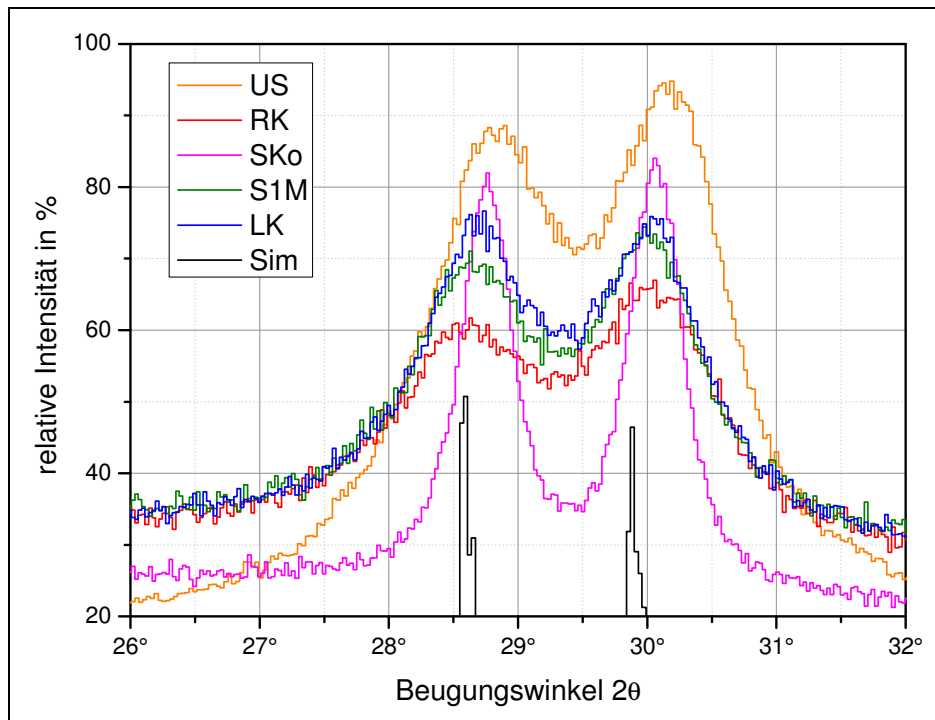


Abbildung 34: Vergrößerte Darstellung der Reflexe (311) und (222) aus Abbildung 33.

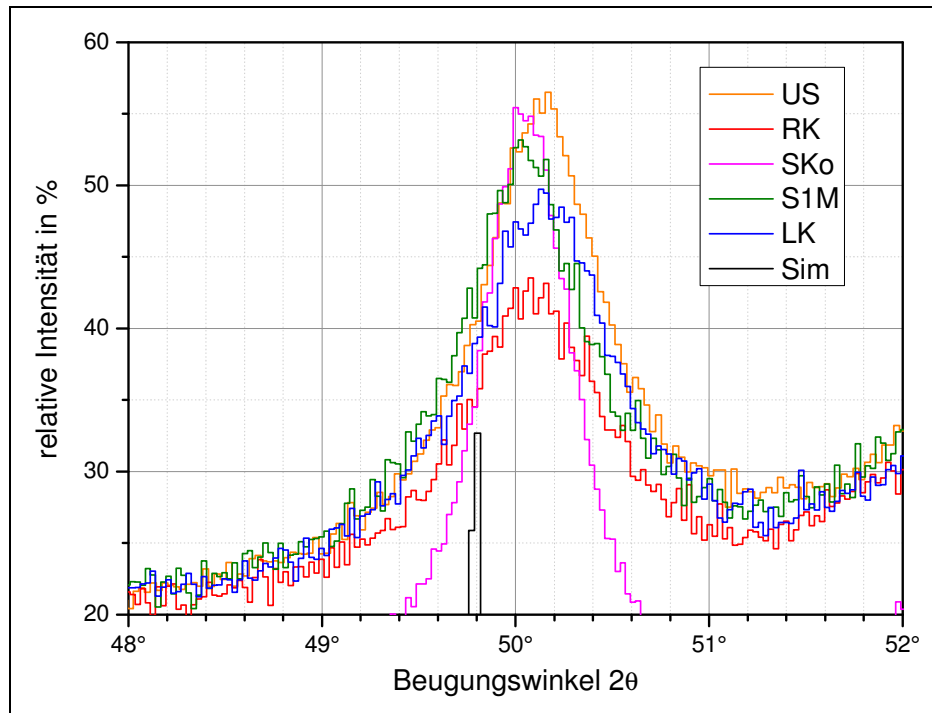


Abbildung 35: Vergrößerte Darstellung des Reflexes (440) aus Abbildung 33.

Die vergrößerte Darstellung der einzelnen Reflexe zeigt auch, dass die Position der gemessenen Reflexe nicht exakt mit den berechneten übereinstimmt. Bei strikter Auslegung der Literaturdaten besitzt daher keine der Proben eine Zusammensetzung mit $n = 3$.

Zur Berechnung der Gitterkonstanten a werden jeweils die acht intensivsten Reflexe herangezogen und der Mittelwert aus den Ergebnissen bestimmt. Tabelle 14 zeigt beispielhaft die Berechnung für die Probe US. Die entsprechend ermittelten Werte für alle Proben finden sich in Tabelle 15.

Tabelle 14: Ermittlung der Gitterkonstanten aus Reflexindizes und -lage anhand Gleichung (2.14) am Beispiel der Probe US. Für die Unsicherheit des Beugungswinkels wird eine halbe Halbwertbreite gewählt.

Reflex (hkl)	Beugungswinkel 2θ	Gitterparameter a in pm
(111)	$14,9^\circ \pm 0,3^\circ$	$1026,2 \pm 29,5$
(311)	$28,8^\circ \pm 0,3^\circ$	$1027,6 \pm 17,7$
(222)	$30,2^\circ \pm 0,3^\circ$	$1024,6 \pm 13,2$
(331)	$38,1^\circ \pm 0,3^\circ$	$1028,4 \pm 9,86$
(511)	$45,8^\circ \pm 0,3^\circ$	$1029,4 \pm 10,3$
(440)	$50,1^\circ \pm 0,3^\circ$	$1028,3 \pm 7,31$
(531)	$52,5^\circ \pm 0,4^\circ$	$1030,7 \pm 10,2$
(622)	$59,3^\circ \pm 0,5^\circ$	$1033,4 \pm 11,7$
Mittelwert:		$1028,6 \pm 18,7$

Tabelle 15: Gitterparameter der Proben der kristallinen Antimonsäure, ermittelt aus den Diffraktogrammen wie in Tabelle 14.

	Gitterkonstante a in pm	Fehler in pm
US	1028,6	18,7
RK	1034,7	21,7
LK	1030,9	21,1
S1M	1033,2	24,2
SKo	1028,7	7,91

Bei einigen Proben ergeben sich geringfügige Vergrößerungen des Gitterparameters gegenüber der Ausgangssubstanz US. Zunahmen von maximal 6 pm liegen jedoch deutlich unter den aufgrund der Literaturangaben erwarteten Änderungen von 20 bis 30 pm. Für eine Interpretation im Sinne des zu untersuchenden Phänomens sind diese Veränderungen ungeeignet, da bereits die aus der Breite der Reflexe resultierenden Fehler der Gitterparameter in dieser Größenordnung liegen.

Partikelgröße

Mit Hilfe der Scherrer-Formel (2.15) kann aus den Pulverdiffraktogrammen die Korngröße in den Antimonsäure-Proben berechnet werden.

Tabelle 16: Aus Pulverdiffraktogrammen ermittelten Korngrößen der Proben US bis SKo.

	Korngröße in nm
unbehandelt (US)	$15,0 \pm 2,9$
rasch umkristallisiert (RK)	$13,7 \pm 2,8$
langsam umkristallisiert LK	$14,9 \pm 3,3$
gelagert in 1 M Salzsäure (S1M)	$14,9 \pm 4,2$
gelagert in konz. Salsäure (SKo)	$34,0 \pm 2,5$

Die untersuchten Proben weisen Partikelgrößen zwischen 14 und 34 nm auf (Tabelle 16). Die im Vergleich zur Ausgangssubstanz (US) gesteigerte Kristallinität der Probe (SKo), lässt sich als Ostwald-Reifung auffassen. Dabei gehen kleinste Kristalle in Lösung und die gelösten Ionen scheiden sich auf größeren Kristallen ab. Auf lange Sicht verschwinden in der Probe kleine Kristalle zugunsten großer Einkristalle.

Zur Erklärung der Vorgänge in der Generatorsäule lässt sich die Erhöhung der Kristallinität nicht heranziehen: Wie beim Vergleich der Verteilungskoeffizienten

festgestellt, sollte dieser Prozess eher zu einer Verringerung der Yttrium-Adsorption führen.

In Korrelation mit den Verteilungskoeffizienten ergibt die Auswertung der Pulverdiffraktogramme kein klares Bild. Die Erhöhung der Kristallinität (SKo, Tabelle 16) führt zu keiner messbaren Änderung der Zellkonstanten (Tabelle 15) und zu einer geringfügigen Zunahme der Yttriumadsorption (Tabelle 13). Letzteres trifft jedoch auch auf die langsam umkristallisierte Probe (LK) zu, die gegenüber der Ursubstanz eine unveränderte Korngröße aufweist.

4.2.3.4 Zwischenlagerung in Wasser

Die Vermutung, dass die Selektivität der kristallinen Antimonsäure im Generatorvorversuch durch den beständigen Kontakt mit Salzsäure beeinträchtigt wird, ist nach den bisherigen Untersuchungen weder eindeutig bestätigt noch widerlegt. Ausgehend von der Richtigkeit dieser Annahme wäre eine einfache Präventivmaßnahme, die Kontaktzeit zu minimieren, indem die Säule nach jeder Salzsäure-Elution mit deionisiertem Wasser konditioniert wird.

Durch Lagern von kristalliner Antimonsäure in deionisiertem Wasser über unterschiedlich lange Zeiträume und die anschließende Bestimmung von Verteilungskoeffizienten soll die Wirksamkeit dieses Verfahrens untersucht werden.

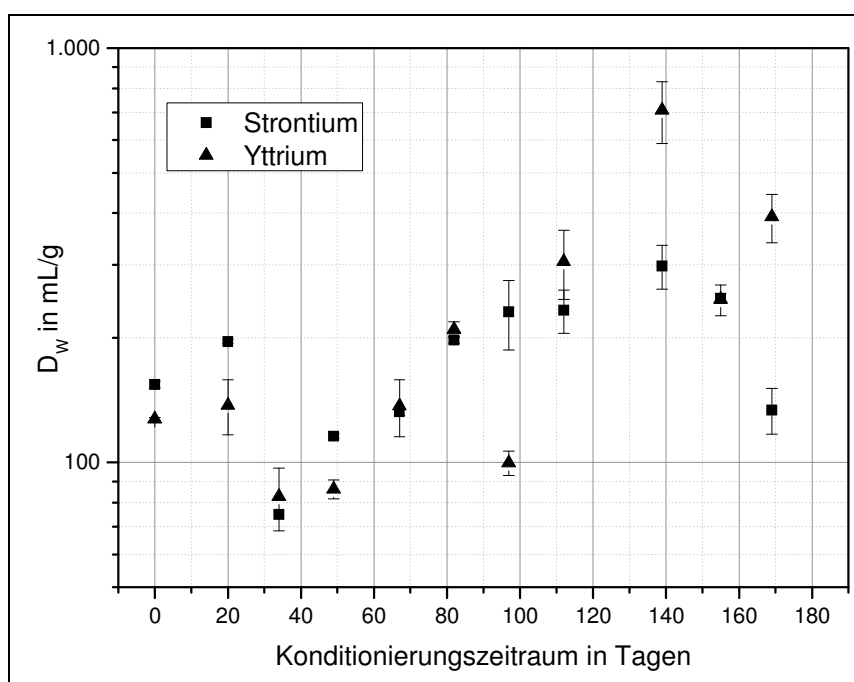


Abbildung 36: Verteilungskoeffizienten D_w für Strontium und Yttrium in kristalliner Antimonsäure bei Lagerung in Wasser.

Die Abbildung 36 zeigt die nach unterschiedlichen Konditionierungszeiten bestimmten Verteilungskoeffizienten von Strontium und Yttrium in Wasser. D_W -Werte zwischen 100 und 1000 mL/g für beide Kationen bedeuten, dass im Falle einer Konditionierung mit deionisiertem Wasser keine Durchbrüche zu erwarten sind.

Es zeichnet sich jedoch, trotz des stark unregelmäßigen Verlaufs der Koeffizienten in Abhängigkeit von der Konditionierungszeit, eine Zunahme in der Retention sowohl für Strontium als auch für Yttrium ab. Von einer Rekonditionierung der Generatorsäule mit Wasser wird daher abgesehen.

Dieser Befund kann als Indiz dafür gewertet werden, dass die Änderung des Ionenaustauscherverhaltens der kristallinen Antimonsäure im Generatorvorversuch nicht wie vermutet durch den permanenten Kontakt mit 1 M Salzsäure verursacht wird.

4.2.3.5 Verwendung anderer Elutionsmittel

Die Wahl von Salzsäure als Elutionsmittel beruht auf dem in Kapitel 1.7 beschriebenen Interesse, die Yttrium-90-Elution im Nuklidgenerator ohne Komplexbildner durchzuführen. Da die Bindung des Yttrium-90 an das Zielmolekül ebenfalls über Chelatliganden erfolgt, kann die Anwesenheit weiterer Komplexbildner in der Lösung die Ausbeute der Markierung herabsetzen. Darüber hinaus ist zu beachten, dass das Eluat für die Injektion oder Infusion bestimmt ist und daher nur physiologisch unbedenkliche Stoffe enthalten darf. Aus 1 M Salzsäure kann beispielsweise durch Zugabe der entsprechenden Menge Natriumhydroxidlösung eine isotonische Kochsalzlösung (0,9%ige d.h. 0,15 M NaCl-Lösung) hergestellt werden.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass sich mit kristalliner Antimonsäure grundsätzlich hohe Trennfaktoren bei geringem Elutionsvolumen erzielen lassen (Kapitel 4.2.2.1). Aus unbekannten Gründen führt die Verwendung von 1 M Salzsäure als Elutionsmittel im Generatorvorversuch jedoch nicht zum erwarteten Ergebnis. Da sowohl die radiolytische als auch die chemische Stabilität der kristallinen Antimonsäure gegeben sind, wird dem Verzicht auf Liganden eine niedrigere Priorität zugeordnet.

Daher soll, abweichend von den anfangs formulierten Vorgaben, untersucht werden, ob die Yttrium-90-Elution von der im Generatorvorversuch verwendeten Säule mit Hilfe von Komplexbildnern oder anderen Elutionsmittel möglich ist. Dabei werden solche Liganden beziehungsweise Lösungen verwendet, die leicht zu zersetzen

(Oxalsäure), zu neutralisieren (Essigsäure zu Acetatpuffer), unbedenklich (isotonische Kochsalzlösung) oder in geringen Konzentrationen ungiftig (Na_2EDTA) sind. Für ausgewählte Konzentrationen dieser Lösungen werden die Verteilungskoeffizienten für Strontium und Yttrium bestimmt (Tabelle 17).

Tabelle 17: Verteilungskoeffizienten von Strontium und Yttrium bei Verwendung unterschiedlicher Extraktionsmittel.

Extraktionsmittel	Verteilungskoeffizienten D_W in mL/g	
	Strontium	Yttrium
0,5 M Oxalsäure	3.900	50
0,1 M Oxalsäure	3.200	610
1 M Essigsäure	980	600
0,1 M Essigsäure	1.500	1.500
0,05 M Na_2EDTA	2.200	700
0,005 M Na_2EDTA	22.600	1
0,15 M NaCl	136.000	56.100
0,015 M NaCl	72.000	50.400

Wie aus Tabelle 17 hervorgeht, kommt 0,005 M Dinatrium-EDTA-Lösung als einziges der untersuchten Extraktionsmittel für eine Yttrium-Elution in Frage. Mit diesem Lösungsmittel werden sogar kleinere Verteilungskoeffizienten für Yttrium erzielt als mit 1 M Salzsäure (s. Abbildung 26). Alle anderen Extraktionsmittel (v.a. Kochsalzlösungen) sind für die Yttrium-Elution ungeeignet. In Oxalsäure und insbesondere in Essigsäure ergeben sich niedrigere Verteilungskoeffizienten für Strontium als in Salzsäure. Die D_W -Werte für Yttrium nehmen mit sinkender Konzentration dieser Lösungsmittel zu.

Wie jedoch schon im Fall der 1 M Salzsäure, lassen sich auch diese Ergebnisse nicht vom *batch*-Versuch auf die Säule übertragen: Die Elution mit verschiedenen Volumina der 0,005 M Na_2EDTA -Lösung führt nicht zur Yttrium-90-Abtrennung von der im Generatorvorversuch verwendeten Säule.

4.2.4 Interpretation der Ionenaustauschvorgänge

Die Untersuchungen zum Einfluss der chemischen Bedingungen auf Ionenaustauschverhalten und Kristallstruktur führen zu keinem eindeutigen Ergebnis. Die Bedingungen im *batch*-Versuch sind nicht ohne weiteres auf die Ionenaustauschersäule übertragbar, weil im 1. Fall die Yttrium-88-Lösung erst nach einer langen Konditionierungsphase mit der kristallinen Antimonsäure in Kontakt gebracht wird. Im 2. Fall dagegen entsteht das Yttrium-90 im Fall der Generatorsäule aus Strontium-90-Kernen, die im Ionengitter der kristallinen Antimonsäure eingelagert sind.

Die Frage ist somit, ob dieser räumliche Unterschied der Grund für die niedrige Yttrium-90-Ausbeute im Generatorvorversuch ist. Legt man Gleichung (1.8) für Ionenaustauschgleichgewichte zugrunde, so sollte die Ausgangssituation für die Einstellung des Gleichgewichts unerheblich sein. Im *batch*-Versuch werden keine Yttrium-Kationen gegen Protonen der Antimonsäure ausgetauscht. Daher sollte es im Umkehrschluss unter gleichen chemischen Bedingungen auf der mit Strontium-90 beladenen Säule zur Freisetzung der Yttrium-90-Kationen im Austausch gegen Protonen kommen.

In der Literatur finden sich keine Untersuchungen, die sich speziell mit einer derartigen Situation auseinandersetzen. Eine Interpretation ist daher nur auf der Grundlage der Funktionsweise anorganischer Ionenaustauscher möglich.

Das nachfolgend beschriebene Modell wurde explizit zur Erklärung von Ionenaustauschvorgängen in Zeolithen formuliert [74]. Zeolithe gehören zu den ältesten bekannten mineralischen Ionenaustauschern. Neben den natürlich vorkommenden Zeolithen existiert inzwischen eine größere Zahl an synthetisch hergestellten. Zeolithe bestehen aus einem regelmäßigen Gerüst von SiO_4^{2-} -Tetraedern. In statistischer Verteilung sind diese durch AlO_4^{3-} -Tetraeder substituiert. Die Struktur lässt sich als dreidimensionale Aneinanderreihung von Käfigen auffassen. Dieses Gerüst besitzt einen starken anionischen Charakter. Der Ladungsausgleich erfolgt in Zeolithen durch Gegenionen wie Na^+ , K^+ , Mg^{2+} etc., die sich im Inneren der Käfige befinden. Diese Kationen sind chemisch gesehen sehr beweglich und können gegen andere Gegenionen ausgetauscht werden, wenn der Zeolith mit einer entsprechenden

Lösung in Kontakt kommt. Die Selektivität der Zeolithe ist auf zwei Faktoren zurückzuführen: Zum einen ist das Gitter weitgehend starr, d.h. kaum quellfähig, so dass Ionen ab einer bestimmten Größe ausgeschlossen werden. Zum anderen behalten die Kationen beim Eindringen in den Zeolith ihre Hydrathülle nicht, so dass der Ionenradius des nicht solvatisierten Ions die entscheidende Größe ist [75].

Im Unterschied zu Zeolithen enthält kristalline Antimonsäure im Urzustand keine beweglichen, austauschbaren Metallkationen in den Kavitäten. Darüber hinaus hat das Gerüst der Antimonsäure anionischen Charakter, ist aber rein formal elektrisch neutral. Der anionische Charakter des SbO_6 -Gerüsts resultiert aus der außerordentlich hohen Mobilität der Protonen der strukturbeteiligten Wassermoleküle. Diese Mobilität ist durch die Protonenleitfähigkeit und die Säureeigenschaften der Antimonsäure belegt. Die Kanäle in der Kristallstruktur der Antimonsäure stehen nicht wie in Zeolithen in 90° -Winkeln zueinander, sondern im Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ (Abbildung 25). Darüber hinaus besitzt kristalline Antimonsäure in den Kanälen keine Durchgänge - im Sinne eines kleineren Durchmessers - zwischen den Kavitäten (16d).

Trotz der strukturellen Unterschiede ist das Ionenaustauscherverhalten der kristallinen Antimonsäure mit dem der Zeolithe vergleichbar [57]. Die maßgeblichen Kriterien finden sich auch im Fall der kristallinen Antimonsäure: Erstens die geringe Quellfähigkeit der Gitterstruktur und zweitens der Umstand, dass Kationen beim Eindringen in die Kavitäten ihre Hydrathülle verlieren.

Tabelle 18: Ionenradien der Strontium-, Yttrium- und Zirkoniumkationen [76]. [a] nach anderen Quellen 89 pm [77]. [b] nach anderen Quellen 72 pm [78].

Element (Oxidationsstufe)	Ionenradius in pm
Strontium(II)	112
Yttrium(III)	92 ^[a]
Zirkonium(IV)	79 ^[b]

Im *batch*-Versuch wird das größere Strontium-Kation (Tabelle 18) in den Kavitäten der Antimonsäure adsorbiert, das kleinere Yttrium-Kation jedoch nicht. Neben dem Ionenradius spielt für letzteres der Umstand eine Rolle, dass der anionische Charakter des Antimonsäure-Gerüsts nicht stark genug ausgeprägt ist, um höher-

wertige Kationen adsorbieren zu können [75]. Zirkonium(IV) stellt in diesem Zusammenhang eine Besonderheit dar, da es in wässrigen Lösungen komplexe Ionen wie $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot \text{aq}]^{2+}$ oder $[\text{ZrO}(\text{OH}) \cdot \text{aq}]^+$ mit entsprechend größeren Ionenradien und kleinerer Gesamtladung bildet [79].

Abbildung 26 zufolge liegt Yttrium(III) im Extraktionsmittel 1 M Salzsäure bevorzugt als freies, hydratisiertes Ion vor. Dies muss im Umkehrschluss bedeuten, dass die bei der Hydratisierung des Kations frei werdende Energie das Yttrium-90-Kation zum Verlassen des Tauschers zwingt. Wenn dies wie im Generatorvorversuch nicht der Fall ist, stellt sich die Frage, ob der Verlust der Hydrathülle des Yttriums aus thermodynamischen Gründen gehindert ist. Dann wäre die Adsorption der eigentlich bevorzugte Zustand des Yttriums, der im *batch*-Versuch nur aufgrund dieser thermodynamischen Barriere nicht erreicht wird. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass die Freisetzung aus dem Tauscher und die Hydratisierung zwar thermodynamisch begünstigt sind, die Bewegung des Yttrium-Ions durch das Gitter hindurch jedoch kinetisch gehemmt ist. Auch in diesem Fall könnten weder freie Kationen eingelagert werden (*batch*-Versuch) noch festsitzende Kationen (Yttrium-90 aus adsorbiertem Strontium-90) in Lösung gelangen.

Das Vorhandensein derartiger energetischer Hinderungen lässt sich jedoch mit Hilfe der aus Abbildung 26 zu entnehmenden Lösemittelabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten widerlegen. Gleichung (1.8) beschreibt den Zustand, in dem sich das System *im Mittel* befindet, sobald sich das Ionenaustauschgleichgewicht eingestellt hat. Das bedeutet, dass, auch wenn für ein Kation M^{n+} das Gleichgewicht vollständig auf der Seite des adsorbierten Zustands liegt, permanent ein sehr geringer Teil der Ionen in Lösung geht und wieder adsorbiert wird. Die Desorption erfolgt dabei sehr langsam, während die Adsorption sehr rasch geschieht. Makroskopisch erscheint dies dann als vollständige Adsorption des Kations M^{n+} .

Der Verteilungskoeffizient für Yttrium in Antimonsäure hat im Extraktionsmittel 1 M Salzsäure den Wert 10 mL/g, d.h. dass unter diesen Bedingungen ein geringer Anteil des Yttriums adsorbiert vorliegt. Die kontinuierliche Zunahme der Yttrium- D_W -Werte mit sinkender Salzsäurekonzentration (Abbildung 26) verdeutlicht, wie die Lage des Ionenaustauschgleichgewichts im Fall des Yttrium-Kations von der Protonenkonzentration beeinflusst wird. Der Prozess, in dem ständig ein Teil der Yttrium-Kationen in die Kavitäten eindringt und wieder freigesetzt wird, findet somit im untersuchten Konzentrationsbereich ungehindert statt.

Neben dem Spezialfall des im Ionenaustauschergerüst entstehenden Kations existiert ein weiterer Parameter, der für den Rückgang der Yttrium-90-Ausbeute im Generatorvorversuch verantwortlich sein kann.

Aufgrund der durch die Säule wandernden Lösemittelfront enthält die Elution eine dynamischen Komponente, die allgemein bei der Übertragung von *batch*-Ergebnissen auf eine Ionenaustauschersäule unberücksichtigt bleibt. Abhängig von der Elutionsgeschwindigkeit steht für die Einstellung des Ionenaustauschgleichgewichts weniger Zeit zur Verfügung.

Die Flussraten im Generatorvorversuch mit kristalliner Antimonsäure waren jedoch extrem niedrig (mehrere Stunden pro mL) und in den ersten drei Elutionen konnten zwischen 10% und 20% Yttrium-90-Ausbeute erzielt werden (Abbildung 29). Eine deutliche Erhöhung der Flussrate in späteren Elutionen ist als Ursache auszuschließen, zumal nach dem Rückgang der Ausbeute das Elutionsvolumen verdreifacht wurde.

Die Tatsache, dass die Yttrium-Elution erst nach einem bestimmten Zeitpunkt unmöglich wird, spricht wiederum für eine chemische Veränderung in der Säule als Ursache.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden das kommerziell erhältliche AnaLig[®] Sr-01 sowie selbst hergestellte kristalline Antimonsäure untersucht, mit dem Ziel Ionenaustauschersäulen für einen nuklearmedizinischen Yttrium-90-Generator zu konzipieren.

Die Zahl der in Frage kommenden Ionenaustauschermaterialien war dadurch eingeschränkt, dass sich das in dieser Arbeit verfolgte Konzept stark am Modell des Technetium-99m-Generators orientierte. Das bedeutet, die Untersuchungen zielten darauf ab, die Konstruktion eines kompakten, wartungsfreien, geschlossenen Systems zu ermöglichen, bestehend aus einem Reservoir für das Elutionsmittel, der Ionenaustauschersäule, den Leitungsverbindungen und der Abschirmung. Zur Elution wäre dann lediglich das Anschließen von evakuierten Probenbehältern an das Gerät nötig. Der entscheidende Unterschied liegt darin, dass die Aktivitäten, die im Yttrium-90-Generator verwendet werden müssen, diejenigen eines Technetium-Generators um mehrere Größenordnung übersteigen. Hinzu kommt, dass der Technetium-99m-Generator aufgrund der geringen Halbwertszeit des Molybdän-99 nur für eine Nutzungsdauer von 8 Tagen ausgelegt sein muss.

Die im Fall des Yttrium-90-Generators zu erwartenden Dosen stellen hohe Ansprüche an die Belastbarkeit aller Materialien, insbesondere des Ionenaustauschers. Dadurch wird die Radiolysestabilität zu einem bedeutenden Faktor für die Eignung eines Ionenaustauschers.

Das strontiumselektive AnaLig[®] Sr-01 lieferte in allen untersuchten Punkten hervorragende Ergebnisse und erscheint daher als ideales Säulenmaterial für die Verwendung in einem Yttrium-90-Generator. In Säulenexperimenten gelang die quantitative Elution von Yttrium mit 0,05 M Salzsäure, während Strontium und Zirkonium vollständig adsorbiert blieben. Sowohl das geringe Volumen als auch die niedrige Säurekonzentration des Yttrium-90-Eluats begünstigen seine Weiterverarbeitung zu radiopharmazeutischen Produkten. Im Generatorvorversuch wurde zwar nach 8 Elutionen ein geringer Strontium-Durchbruch festgestellt. Der für die Strontium/Yttrium-90-Trennung geforderte Trennfaktor von 10^6 ließe sich aber durch zwei hintereinander geschaltete Säulen erreichen.

Die Gefahr einer Zersetzung durch radiolytische Einflüsse ist aufgrund seiner komplexen, kovalenten Bindungsstruktur als sehr hoch einzustufen.

Daher müsste bei Verwendung des AnaLig[®] Sr-01 in einem Yttrium-90-Generator vom ursprünglichen Konzept abgewichen werden. Dies würde bedeuten, die Strontium-90-Lösung nur für die Yttrium-90-Abtrennung auf die Säule zu geben und anschließend wieder in einem Reservoir zwischenzulagern. Zur Umsetzung wäre zusätzlich zum präferierten Aufbau ein System aus Reservoirs, Leitungsverzweigungen, Auffangbehältnissen für wässrige, radioaktive Abfälle und peristaltischen Pumpen erforderlich. In einer geschlossenen, wartungsarmen Apparatur mit geringer Kontaminationsgefahr ist dies kaum zu realisieren.

Aus diesem Grund konzentrierten sich die weiteren Untersuchungen auf die kristalline Antimonsäure. Anorganische Ionenaustauscher weisen eine sehr viel höhere Radiolysebeständigkeit auf als organische Extraktionsmaterialien. Die in dieser Arbeit untersuchte kristalline Antimonsäure wurde selbst hergestellt. Die Verwendung des radioaktiven Antimon-125 als interner Standard ermöglichte dabei die Bestimmung der Löslichkeit unter Elutionsbedingungen. Wie im Fall des AnaLig[®] Sr-01 wurde verdünnte Salzsäure als Elutionsmittel gewählt. In 1 M Salzsäure zeigt die Antimonsäure ein hohes Adsorptionsvermögen für Strontium und Zirkonium, während Yttrium nur zu einem sehr geringen Teil adsorbiert wird. Diese im *batch*-Verfahren bestimmten Bedingungen ließen sich nicht auf Säulenexperimente übertragen: Bei der Elution einer mit Strontium-90 beladenen Säule im Generatorvorversuch wurden nur minimale Yttrium-90-Ausbeuten erzielt. Die Ursachen hierfür, die in einer Veränderung der Kristallstruktur vermutet wurden, ließen sich durch Vergleich von Röntgenstrukturdaten und Kationenselektivitäten verschiedener Antimonsäureproben nicht zweifelsfrei ermitteln.

Aufgrund der instabilen Ionenaustauschereigenschaften im Elutionsversuch ist die Verwendung der kristallinen Antimonsäure im Yttrium-90-Generator in dieser Form nicht möglich.

Eine zu untersuchende Möglichkeit, die kristalline Antimonsäure für die Verwendung in Ionenaustauschersäulen nutzbar zu machen, ist die Derivatisierung. Durch teilweise Substitution von Antimon durch Silizium in der Pyrochlorstruktur kann beispielsweise die chemische und thermische Stabilität weiter erhöht werden [80,81]. Das Ersetzen von Antimon durch Phosphor oder Niob führt zu ähnlichen Ergebnissen [80]. Die Kapazitäten und Selektivitäten dieser Modifikationen sind

jedoch nur für Strontium bekannt. Das Ionenaustauscherverhalten gegenüber Yttrium bzw. die Verwendbarkeit zur quantitativen Strontium/Yttrium-Trennung war nicht Gegenstand der Untersuchungen.

6 Literaturverzeichnis

1. IAEA Annual Report 2010, International Atomic Energy Agency, 2011, http://www.iaea.org/Publications/Reports/Anrep2010/anrep2010_full.pdf, Abgerufen: 01.04.2012
2. IAEA Annual Report 2002, International Atomic Energy Agency, 2003, <http://www.iaea.org/Publications/Reports/Anrep2002/index.html>, Abgerufen: 01.04.2012
3. R.M. Lambrecht, K. Tomiyoshi, T. Sekine, *Radiochim. Acta*, 1997, **77** 103-123
4. R.M. Lambrecht, *Radiochim. Acta*, 1983, **34**, 9-24
5. A.H. Bond, R.D. Rogers, M.L. Dietz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 3130-3134
6. Fachinformation zum Technetium-99m-Generator Elumatic III, *CBI Medical Products Vertriebs GmbH*, CH-Baar, 2006
7. A. Mushtaq, *J. Rad. Nuc. Chem.*, 2004, **262**, 797-810
8. S. Mirzadeh, F.F. Knapp, *J. Rad. Nuc. Chem.*, 1996, **203**, 471-488
9. K.H. Lieser, *Einführung in die Kernchemie*, 3. Auflage (VCH Verlag Weinheim, 1991)
10. *Radio-Immun-Therapie (RIT), Allgemeine Informationen für Ärzte und Pflegepersonal*, Tiroler Landeskrankenanstalten GmbH, Universitätsklinik für Nuklearmedizin Innsbruck, A-6020 Innsbruck, 2004
11. J. Yu, U.O. Häfeli, M. Sands, Y. Dong, *Appl. Radiat. Isot.*, 2003, **58**, 567-573
12. International Commission on Radiological Protection, *Publ. 68, Ann. ICRP* **24(4)**, 1994
13. A. Lohri, R. Herrmann, *Zevalin[®]-Radioimmuntherapie als neue Therapieoption beim follikulären B-Zell-Lymphom*, Schweiz Med Forum, 2004, **4**, 1145-1148
14. P. Vaňura, E. Makrlík, M. Vobecký, *J. Rad. Nuc. Chem.*, 2003, **256**, 171-172
15. J.T. Chuang, J.G. Lo, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1995, **189/2**, 307-317
16. G.E. Kodina, G.V. Korpusev, A.T. Filyanin, *Radiochem.*, 2002, **44**, 62-66
17. M. Vankatesh, U. Pandey, P.S. Dhami, R. Kannan, P.V. Achuthan, R.R. Chitnis, V. Gopalakrishnan, S. Banerjee, G. Samuel, M.R.A. Pillai, A. Ramanujam, *Radiochim. Acta*, 2001, **89**, 413-417
18. A. Ramanujam, P.V. Achuthan, P.S. Dhami, R. Kannan, V. Gopalakrishnan, V.P. Kansra, R.H. Iyer, K. Balu, *J. Rad. Nuc. Chem.*, 2001, **247**, 185-191
19. S. Happel, R. Streng, P. Vater, W. Ensinger, *Radiat. Meas.*, 2003, **36**, 761-766
20. R. Chiarizia, E.P. Horwitz, *Solv. Extr. Ion Ex.*, 1998, **16(3)**, 875-898
21. M.L. Dietz, E.P. Horwitz, *Appl. Radiat. Isot.*, 1992, **43/9**, 1093-1101
22. G.K. Schweitzer, B.R. Stein, W.M. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 793
23. M.L. Dietz, E.P. Horwitz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 3181-3188

24. K. Roy, P.K. Mohapatra, N. Rawat, D.K. Pal, S. Basu, V.K. Manchanda, *Appl. Radiat. Isot.*, 2004, **60**, 621-624
25. S. Malja, K. Schomacker, E. Malja, *J. Rad. Nuc. Chem.*, 2000, **245**, 403-406
26. J.T. Chuang, J.G. Lo, *J. Rad. Nuc. Chem.*, 1996, **204/1**, 83-93
27. B.D. Sowerby, *Nucl. Instrum. Meth.*, 1971, **97**, 145-149
28. D.L. Horrocks, *Applications of Liquid Scintillation Counting* (Academic Press, New York and London, 1974)
29. G.F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, 3rd Edition (Wiley & Sons, New York, 2000)
30. *Gamma-W*, Version 17.04, Dr. Westmeier GmbH, 35085 Ebsdorfergrund-Mölln, 1996
31. B. Jäckel, W. Westmeier, P. Patzelt, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, 1987, **A 261**, 543-548
32. W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Studienbücher (Verlag T.G. Teubner, Stuttgart, 1994)
33. W. Kleber, H.-J. Bausch, J. Böhm, *Einführung in die Kristallographie* (Verlag Technik, Berlin, 1990)
34. *International Tables for Crystallography*, **Vol. A** (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992)
35. M.v. Heimdahl, *Einführung in die Elektronenmikroskopie 1* (Vieweg & Sohn GmbH Verlag, Braunschweig, 1970)
36. R. Glockner, *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen*, 4. Auflage (Springer Verlag, Berlin, 1958)
37. DIN 25 482: *Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen, Teil 5: Zählende hochauflösende gamma-spektrometrische Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbeeinflussungseinflusses*, Deutsches Institut für Normung e.V., 1993
38. *Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen*, Stand: 2000, Herausgeber: Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, (Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena, New York)
39. A.L. Crumbliss, I. Batinić-Haberle, I. Spasojević, *Pure Appl. Chem.*, 1996, **68/6**, 1225-1230
40. J.S. Bradshaw, R.M. Izatt, *Acc. Chem. Res.*, 1997, **30**, 338-345
41. X.X. Zhang, R.M. Izatt, J.S. Bradshaw, K.E. Krakowiak, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **174**, 179-189
42. K.E. Krakowiak, B.J. Tarbet, H. An, D.F. Johnson, R.L. Bruening, *United States Patent*, 1995 (Patent Number: 5,393,892)
43. R. Streng, *Entwicklung eines Yttrium-90-Generators für nuklearmedizinische Anwendungen*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2003
44. G.R. Choppin, J.-O. Liljenzin, J. Rydberg, *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, 3rd Edition (Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1995)

45. B. Nebeling, K. Roessler, G. Schmitz, *Adv. Space Res.*, 1986, **6/12**, 207-210
46. I.A. Shkrob, T.W. Marin, M.L. Dietz, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 3903-3911
47. L.L. Smith, K.A. Orlandini, J.S. Alvarado, K.M. Hoffmann, D.C. Seely, R.T. Shannon, *Radiochim. Acta*, 1996, **73**, 165-170
48. W. Grimm, J. Brockmann, A.F. Novgorodov, F. Rösch, *Jahresbericht 1999, Radiopharmazeutische Chemie/Nuklearmedizin*, **B13**, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, 2000
49. N.S. Grigorova, Y.Y. Semenova, *Russ. J. App. Chem.*, 2005, **78**, 1581-1585
50. M. Abe, T. Ito, *J. Chem. Soc. Jpn., Pure Chem. Sec.*, 1965, **86**, 1259-1266
51. S. Zouad, J. Jeanjean, C. Loos-Nescovic, M. Fedoroff, Y. Piffard, *J. Solid State Chem.*, 1994, **182/2**, 193-204
52. A. Bilewicz, *Radiochim. Acta*, 1995, **69**, 137-140
53. L. Pauling, *J. Am. Soc.*, 1933, **55**, 1895-1900
54. M. Accornero, L. Marini, M. Lelli, *J. Solution Chem.*, 2008, **37**, 785-800
55. L.H. Baetsle, D. Huys, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, **30**, 639-649
56. A.V. Tolchev, V.A. Burmistrov, D.G. Kleshchev, V.I. Lopushan, *Inorg. Mater.*, 2003, **39/3**, 342-345
57. S. Zouad, J. Jeanjean, C. Loos-Neskovic, M. Fedoroff, *J. Solid State Chem.*, 1992, **98**, 1-10
58. I.P. Olen'kova, L.M. Plyasova, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 1978, **19/6**, 1040-1046
59. J. Wang, K. Ozawa, M. Takahashi, M. Takeda, T. Nonami, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2261-2264
60. M. Abe, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1968, **41**, 333-342
61. E.I. Shabana, M.I. El-Dessouky, M.M. Abed El-Aziz, *J. Rad. Nuc. Chem.*, 2002, **Vol. 251**, 293-296
62. T.A. Karaseva, A.P. Martsenyuk-Kukharuk, V.V. Strelko, *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2002, **38/1**, 64-68
63. B.A. Holmberg, H. Wang, J.M. Norbeck, Y. Yan, *Micro. Meso. Mater.*, 2003, **59**, 13-28
64. N.A. Asryan, A.S. Alikhanyan, G.D. Nipan, *Doklady Phys. Chem.*, 2003, **392/1-3**, 221-226
65. A. Simon, E. Thaler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1927, **161/1**, 113-118
66. A. Bilewicz, B. Bartós, J. Narbutt, H. Polkowska-Motrenko, *Anal. Chem.*, 1987, **59**, 1737-1738
67. M. Abe, M. Hirata, M. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1989, **62**, 3801-3807
68. W.A. England, M.G. Cross, A. Hammett, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Sol. State Ion.*, 1980, **1**, 231-249
69. K. Ozawa, Y. Sakka, M. Amano, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2000, **19**, 595-598
70. J. Reading, C.S. Knee, M.T. Weller, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 2376-2382

71. G. Natta, M. Baccaredda, *Gaz. Chim. Ital.*, 1936, **66**, 308-316
72. T. Seibel, *Organokompatible Zinnoxid Nanopartikel: Synthese, Oberflächenmodifikation und Dispersion*, Dissertation, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, 2007
73. W. Borchardt-Ott, *Kristallographie: eine Einführung für Naturwissenschaftler*, 7. Auflage (Springer Verlag, Berlin, 2009)
74. R.M. Barrer, J.D. Falconer, *Proc. R. Soc.*, 1956, **236A**, 227
75. F. Helfferich, *Ionenaustauscher, Band 1* (Verlag Chemie, Weinheim, 1959)
76. G.H. Aylward, T.J.V. Findlay, *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten* (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1986)
77. R.C. Weast, M.J. Astle (Editors), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 63rd Edition (CRC Press, Boca Raton, USA, 1983)
78. E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage (Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 1994)
79. A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage (Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1985)
80. V. Luca, C.S. Griffith, M.C. Blackford, J.V. Hanna, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 564-572
81. L. Al-Attar, A. Dyer, R. Harjula, *J. Rad. Nuc. Chem.*, 2004, **260/1**, 199-203

Danksagung

Herrn Prof. Dr. W. Ensinger danke ich für die interessante Themenstellung, die Betreuung und die gewährten Freiheiten bei der Ausgestaltung der Arbeit.

Bei Herrn Prof. H. Jungclas möchte ich mich für die Übernahme der Zweitkorrektur, die Möglichkeit in seinem Bereich arbeiten zu können und die Unterstützung bedanken.

M. Broszio danke ich für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme und die Hilfestellung bei der Auswertung.

Den Studierenden T. Burckardt, K. Hasse, J. Even, C. Müller und B. Weinert danke ich für ihre Unterstützung und die gute Zusammenarbeit.

Ich danke allen ehemaligen Mitgliedern der Marburger Kernchemie, mit denen ich das Vergnügen hatte, zusammen arbeiten zu dürfen. Sie alle namentlich aufzuzählen würde den Rahmen dieses Kapitels sprengen. Sehr herzlich bedanken möchte ich mich jedoch bei:

Dr. S. Happel für die fachliche Beratung und die stete Hilfsbereitschaft;

E. Vaupel für ihre Hilfe in organisatorischen Angelegenheiten;

M. Nau, C. Dirks und L. Kuhne für die kollegiale Arbeitsatmosphäre, die unterhaltsame Zeit, unzählige interessante Gespräche und natürlich die Sicherstellung des Glucosenachschubs;

Dr. A. Zulauf für fruchtbare Diskussionen und Anregungen sowie die unaufgeregte Art mit Komplikationen umzugehen;

Dr. A. Brand für die ausgezeichnete Zusammenarbeit sowie reichlich Kurzweil und Heiterkeit auch abseits vom Arbeitsplatz.

Ein großes Dankeschön geht an M. Höxter, V. König und A. Langenbach für ihre unverbrüchliche Freundschaft und ihre moralische Unterstützung.

Ganz besonderer Dank gebührt meiner Familie, die mich unterstützt hat, wo es ging und immer an mich geglaubt hat, obwohl sie sehr lange auf diesen Tag warten musste.

Danke Heinke.

Anhang

A: Quenchkurven

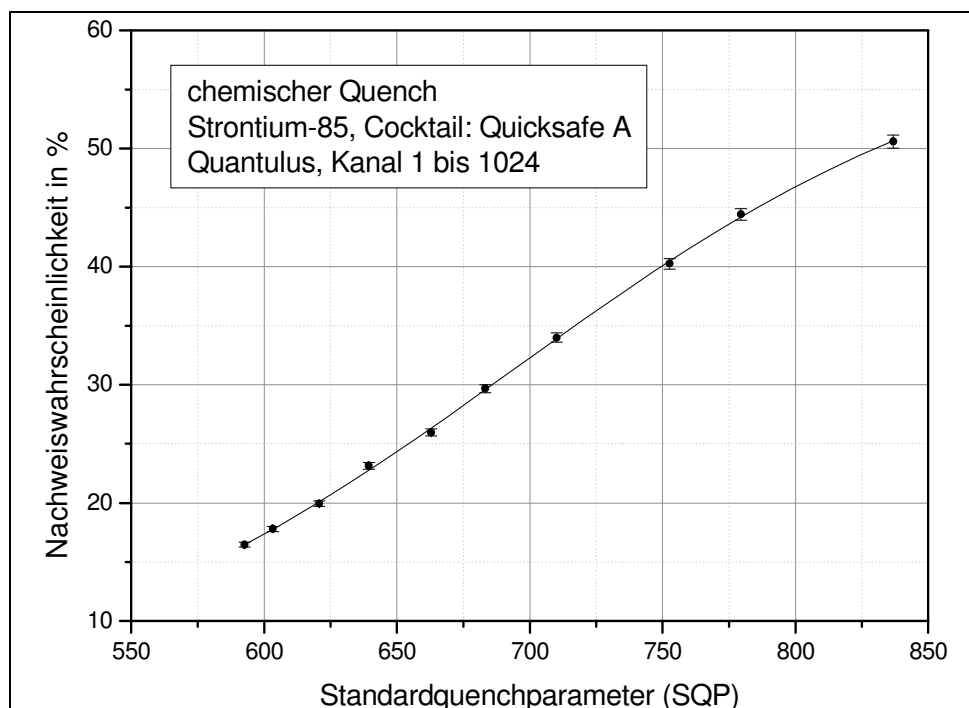


Abbildung 37: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung für Strontium-85 in Szintillatorlösung Quicksafe A, Gerät: Quantulus, Kanäle 1 bis 1024.

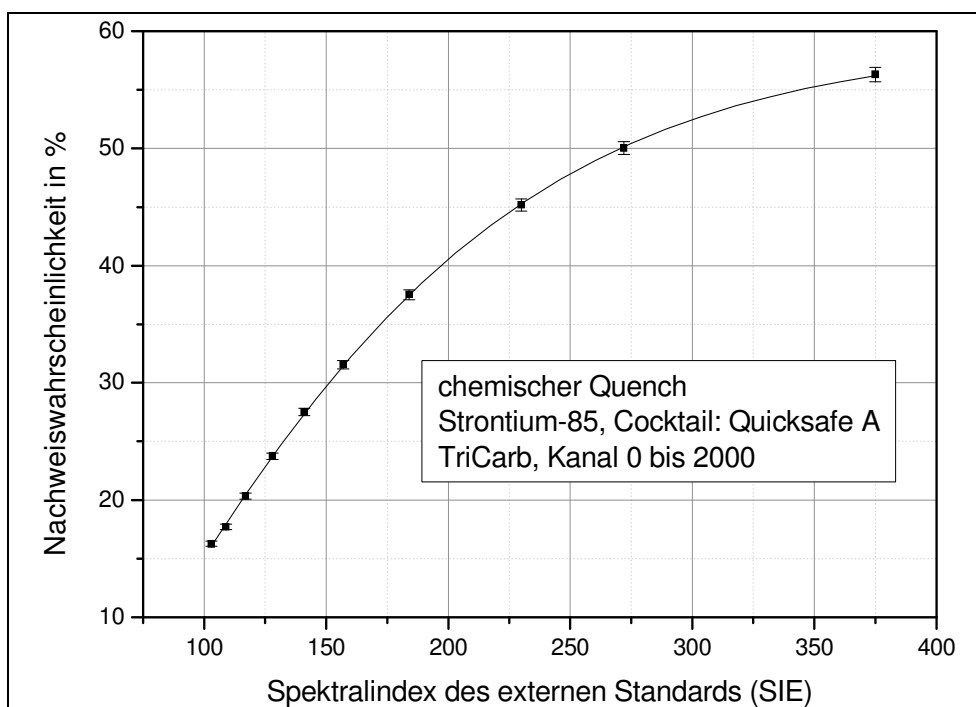


Abbildung 38: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung für Strontium-85 in Szintillatorlösung Quicksafe A, Gerät: TriCarb, Kanäle 0 bis 2000.

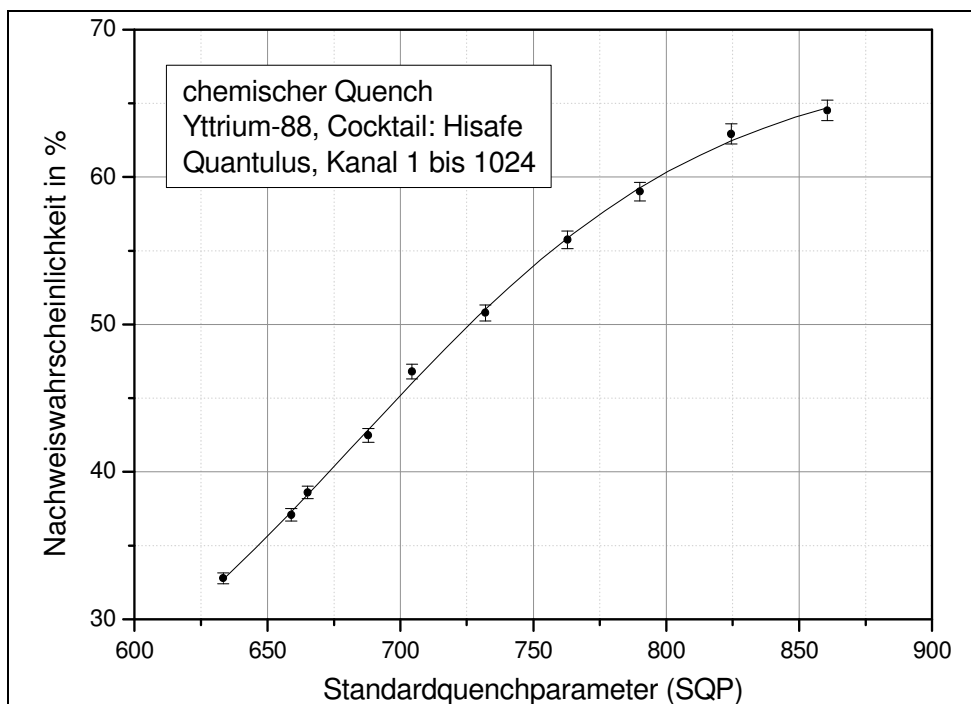


Abbildung 39: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung für Yttrium-88 in Szintillatorlösung Optiphase HiSafe, Gerät: Quantulus, Kanäle 1 bis 1024.

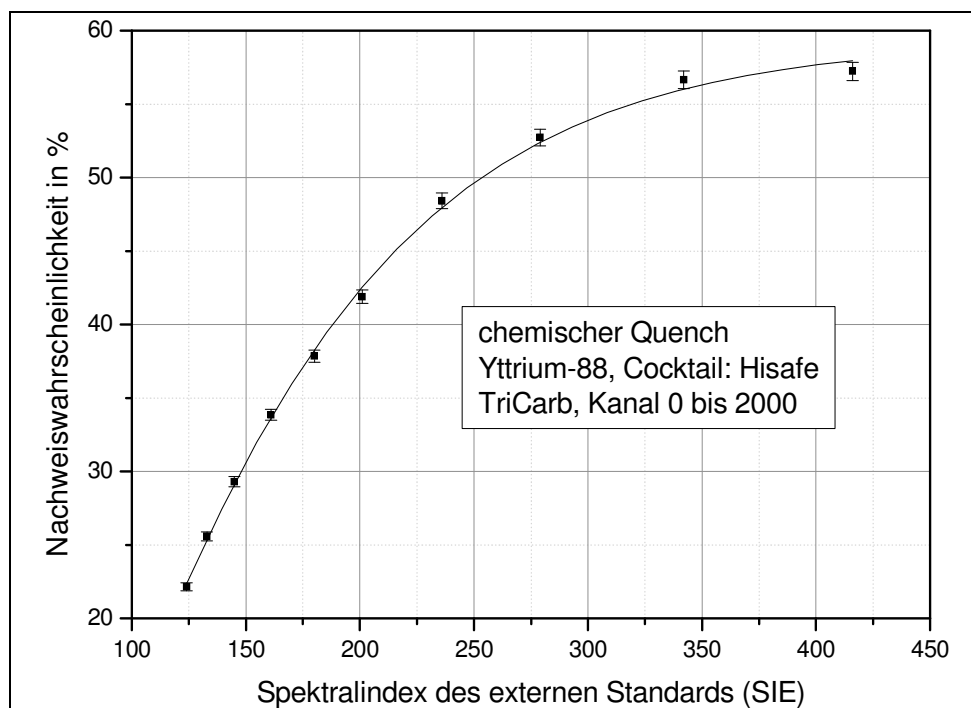


Abbildung 40: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung für Yttrium-88 in Szintillatorlösung Optiphase HiSafe, Gerät: TriCarb, Kanäle 0 bis 2000.

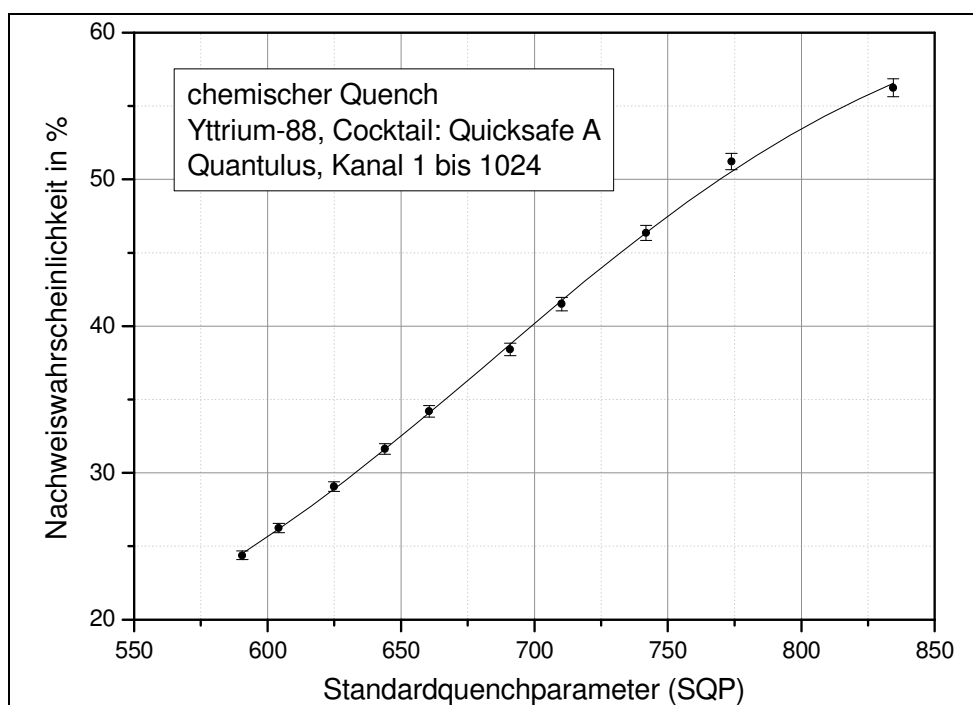


Abbildung 41: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung für Yttrium-88 in Szintillatorlösung Quicksafe A, Gerät: Quantulus, Kanäle 1 bis 1024.

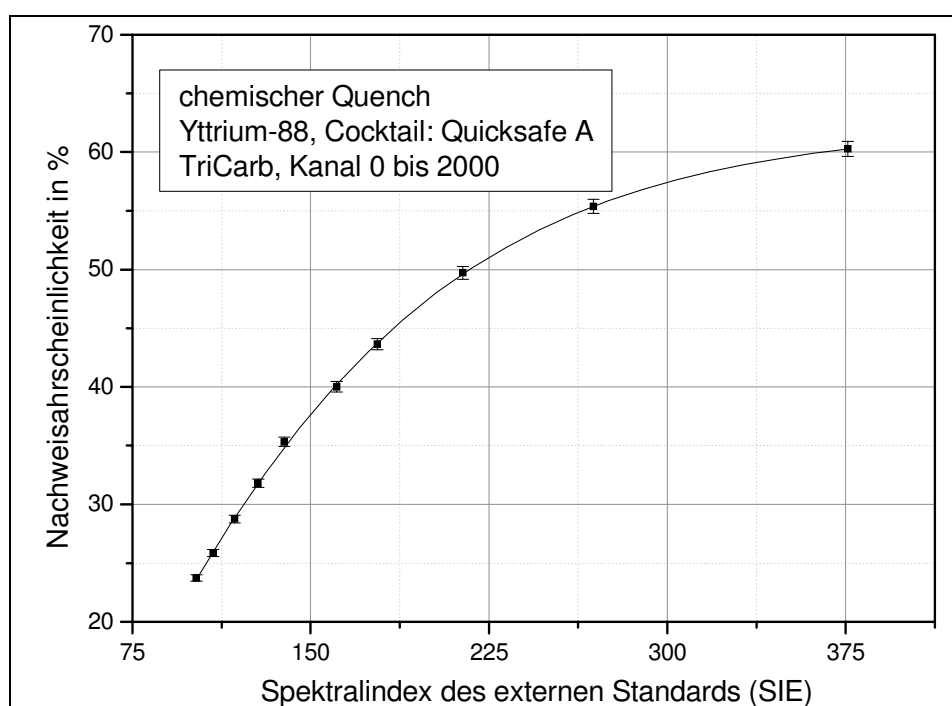


Abbildung 42: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung für Yttrium-88 in Szintillatorlösung Quicksafe A, Gerät: TriCarb, Kanäle 0 bis 2000.

B: Daten für AnaLig® Sr-01

Tabelle 19: Verteilungskoeffizienten für AnaLig® Sr-01; D_W -Werte in mL/g.

Salzsäure-Konzentration in mol/L	D_W -Werte für Strontium	D_W -Werte für Yttrium	D_W -Werte für Zirkonium
4	140,0 ± 4,0	$0,01 \pm 7,5 \times 10^{-4}$	4030,0 ± 1000,0
3	240,0 ± 7,0	$0,01 \pm 7,5 \times 10^{-4}$	2740,0 ± 690,0
2	410,0 ± 10,0	$0,01 \pm 7,5 \times 10^{-4}$	2750,0 ± 690,0
1	700,0 ± 20,0	$0,01 \pm 7,5 \times 10^{-4}$	2100,0 ± 520,0
0,5	990,0 ± 30,0	$0,01 \pm 7,5 \times 10^{-4}$	1800,0 ± 440,0
0,1	1500 ± 40,0	0,20 ± 0,01	3400,0 ± 840,0
0,05	1700,0 ± 50,0	0,20 ± 0,02	4300,0 ± 1100,0
0,01	640,0 ± 20,0	0,60 ± 0,05	260,0 ± 65,0
10^{-7}	2100,0 ± 60,0	130,00 ± 10,00	220,0 ± 55,0

Tabelle 20: Generatorvorversuch mit AnaLig® Sr-01-Säule.

Tage ab Strontium-90-Aufgabe	Y-90-Ausbeute in %
0	91,3 ± 1,1
3	98,8 ± 1,5
6	72,5 ± 1,5
9	99,3 ± 1,5
12	96,6 ± 1,5
15	95,4 ± 1,5
20	94,2 ± 1,5
23	95,7 ± 1,5
26	94,6 ± 1,5
29	93,7 ± 1,5
33	95,8 ± 1,5
36	87,5 ± 1,5
39	96,8 ± 1,5
42	87,4 ± 1,5
45	84,8 ± 1,5
48	89,5 ± 1,5
51	92,1 ± 1,5
54	87,9 ± 1,5
57	92,7 ± 1,5
61	89,8 ± 1,5
64	90,5 ± 1,5
67	90,9 ± 1,5
70	90,4 ± 1,5
75	94,2 ± 1,5
78	96,6 ± 1,5

C: Daten für kristalline Antimonsäure

Tabelle 21: Verteilungskoeffizienten für kristalline Antimonsäure, D_W -Werte in mL/g.

Salzsäure-Konzentration in mol/L	D_W für Yttrium	D_W für Strontium	D_W für Zirkonium
1	10 ± 1	74000 ± 14730	15100 ± 3000
0,9	20 ± 2	90000 ± 18000	18000 ± 3600
0,8	30 ± 3	110000 ± 22000	23000 ± 4600
0,7	40 ± 3	137000 ± 27400	25000 ± 5000
0,6	70 ± 4	180000 ± 36000	28000 ± 5600
0,5	120 ± 10	220300 ± 44100	30100 ± 6000
0,4	270 ± 10	275000 ± 55000	29000 ± 5800
0,3	700 ± 40	333000 ± 66600	28500 ± 5700
0,2	2800 ± 700	470000 ± 94000	27000 ± 5400
0,1	17200 ± 6000	507000 ± 101400	18800 ± 3770
0,09	25100 ± 7700	489000 ± 97800	15000 ± 3000
0,08	32800 ± 10100	440000 ± 88000	14000 ± 2800
0,07	45600 ± 13000	400000 ± 80000	12000 ± 2400
0,06	65400 ± 19100	355000 ± 71000	10000 ± 2000
0,05	91400 ± 20100	277000 ± 55400	8000 ± 1600
0,04	114000 ± 6200	133000 ± 26600	5500 ± 1100
0,03	120000 ± 21100	70000 ± 14000	3000 ± 600
0,02	45100 ± 12000	13000 ± 2600	1300 ± 260
0,01	1800 ± 1000	500 ± 90	90 ± 20

Tabelle 22: Löslichkeit von kristalliner Antimonsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert.

pH-Wert	relative Löslichkeit in %
-0,5	$11,3 \pm 0,3$
-0,3	$5,3 \pm 0,2$
0	$3,4 \pm 0,1$
1	$1,5 \pm 0,1$
2	$4,1 \pm 0,1$
3	$8,3 \pm 0,2$
4	$9,8 \pm 0,3$
5	$10,1 \pm 0,3$
6	$8,1 \pm 0,2$
7	$8,7 \pm 0,3$
8	$5,6 \pm 0,2$
9	$4,5 \pm 0,1$
10	$6,1 \pm 0,2$
11	$22,9 \pm 0,7$

Tabelle 23: Elutionsstudie zum bleeding-Verhalten; relativer Antimon-125-Gehalt in %.

Fraktionsnummer	Elution durch Unterdruck	Elution durch Gravitation
1	0,61 ± 0,01	0,32 ± 0,01
2	0,91 ± 0,01	0,39 ± 0,01
3	0,70 ± 0,01	0,24 ± 0,02
4	1,08 ± 0,06	0,47 ± 0,01
5	0,84 ± 0,01	0,32 ± 0,01
6	0,77 ± 0,01	0,29 ± 0,02
7	0,46 ± 0,02	0,27 ± 0,02
8	0,46 ± 0,02	0,17 ± 0,02
9	0,40 ± 0,02	0,14 ± 0,02
10	0,36 ± 0,02	0,10 ± 0,02
11	0,35 ± 0,02	0,09 ± 0,02
12	0,37 ± 0,02	0,69 ± 0,003
13	0,31 ± 0,02	0,82 ± 0,01
14	0,31 ± 0,02	0,17 ± 0,02
15	0,29 ± 0,02	0,12 ± 0,02
16	0,29 ± 0,02	0,11 ± 0,02
17	0,24 ± 0,03	0,85 ± 0,02
18	0,23 ± 0,03	0,11 ± 0,02
19	0,20 ± 0,03	0,04 ± 0,02
20	0,21 ± 0,03	0,03 ± 0,02
21	0,21 ± 0,03	n.a.

Tabelle 24: Generatorvorversuch mit kristalliner Antimonsäure.

Tage ab Strontium-90-Aufgabe	Y-90-Ausbeute in %
0	27,4 ± 0,1
2	46,2 ± 0,2
4	9,8 ± 0,2
7	0,0 ± 0,2
10	1,7 ± 0,2
13	1,4 ± 0,2
17	1,2 ± 0,2
20	1,1 ± 0,2
23	1,1 ± 0,2
26	0,9 ± 0,2
29	0,8 ± 0,2
32	0,8 ± 0,2
35	0,7 ± 0,2
38	0,7 ± 0,2
42	0,6 ± 0,2
45	0,7 ± 0,2
48	0,7 ± 0,2
51	0,7 ± 0,2
54	0,7 ± 0,2
59	0,6 ± 0,2

Vergleich der Antimonsäure-Proben

US : Ursubstanz

RK : rasch umkristallisiert

SKo : suspendiert in konzentrierter Salzsäure

S1M : suspendiert in 1 M Salzsäure

LK : langsam umkristallisiert

Tabelle 25: D_W -Werte für Strontium, Konz. = Salzsäurekonzentration in mol/L; D_W -Werte in mL/g.

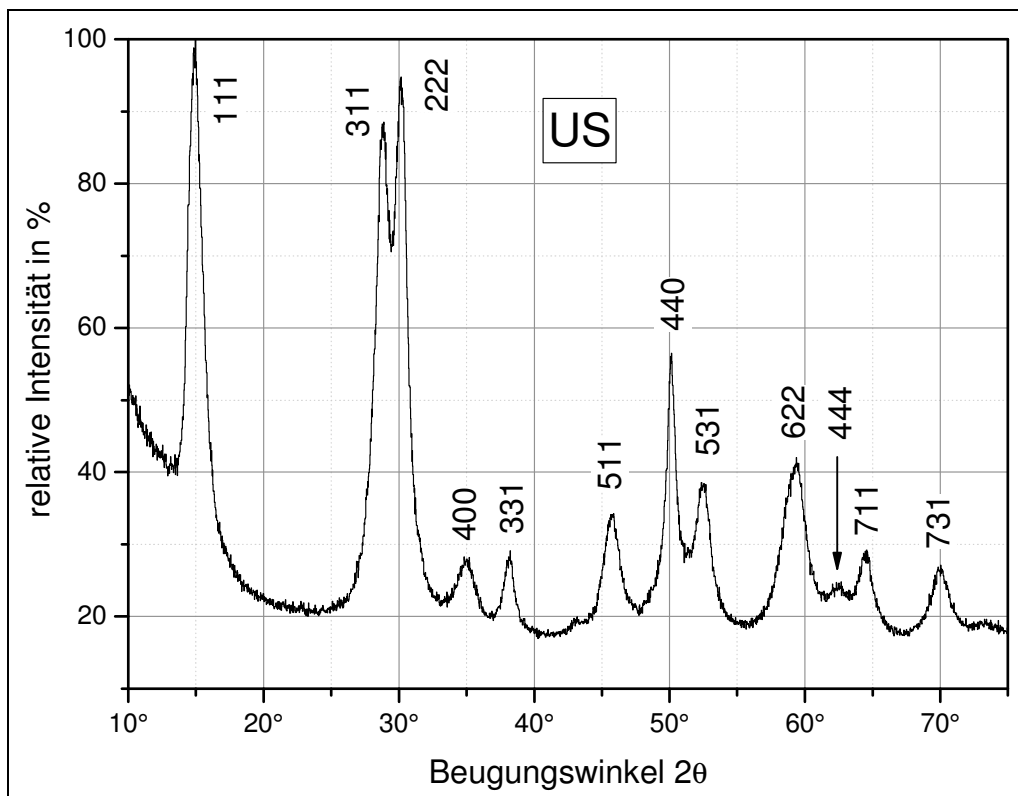
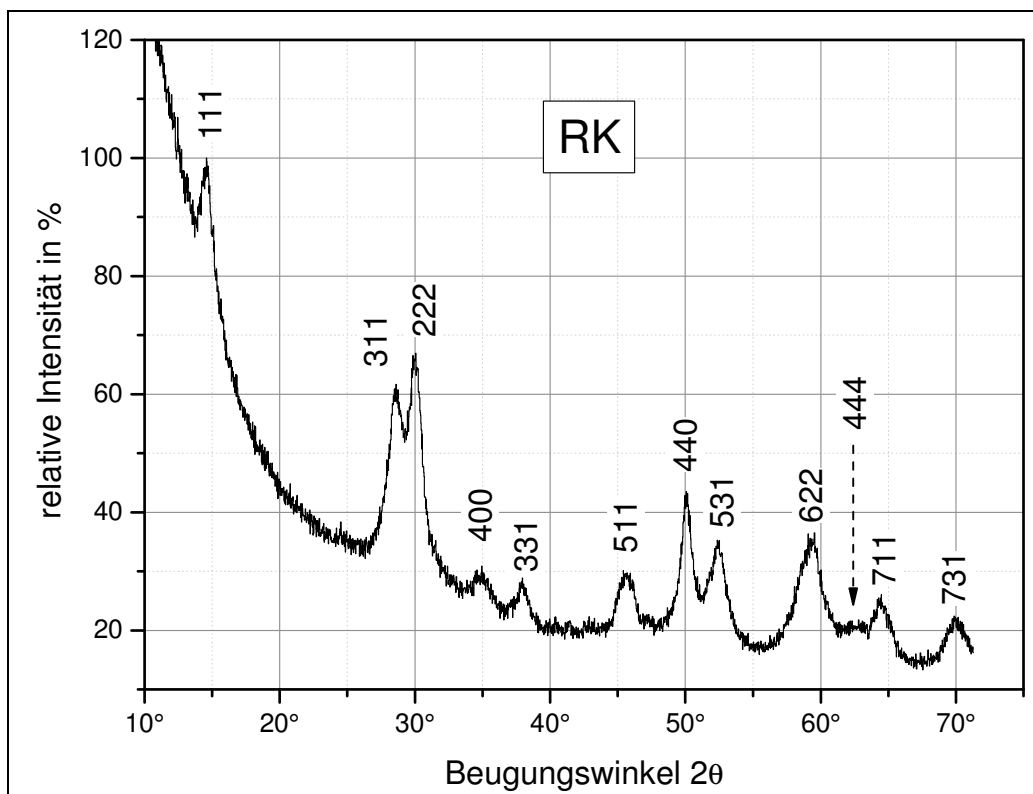
Konz.	US	RK	LK	SKo	S1M
3	3000 ± 90	4270 ± 130	6200 ± 200	2900 ± 90	2900 ± 90
2	15300 ± 460	21600 ± 650	23200 ± 700	13700 ± 400	13300 ± 400
1	53400 ± 1600	248400 ± 7500	73100 ± 2200	47400 ± 1400	55800 ± 1700
0,5	104000 ± 3100	>10 ⁶	>10 ⁵	147800 ± 4400	382000 ± 11500
0,1	270600 ± 8100	>10 ⁶	30500 ± 920	442000 ± 13300	>10 ⁶
0,01	960 ± 30	400 ± 10	300 ± 10	1100 ± 30	860 ± 30

Tabelle 26: D_W -Werte für Zirkonium, Konz. = Salzsäurekonzentration in mol/L; D_W -Werte in mL/g.

Konz.	US	RK	LK	SKo	S1M
3	7000 ± 200	41300 ± 1200	12500 ± 380	12400 ± 400	18500 ± 560
2	8700 ± 260	32300 ± 970	22500 ± 680	23100 ± 700	40000 ± 1200
1	15100 ± 450	70500 ± 2100	9300 ± 280	47600 ± 1400	34100 ± 1000
0,5	30100 ± 900	109100 ± 3300	10800 ± 300	49100 ± 1500	52600 ± 1600
0,1	18800 ± 570	40100 ± 1200	14200 ± 400	7200 ± 200	3800 ± 100
0,01	90 ± 3	90 ± 3	140 ± 4	70 ± 2	100 ± 3

Tabelle 27: D_W -Werte für Yttrium, Konz. = Salzsäurekonzentration in mol/L; D_W -Werte in mL/g.

Konz.	US	RK	LK	SKo	S1M
3	0,1 ± 0,01	1,6 ± 0,01	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,01
2	2,0 ± 0,1	4,1 ± 0,1	0,4 ± 0,01	8,1 ± 0,2	1,0 ± 0,01
1	20,0 ± 0,5	10,0 ± 0,3	30,0 ± 1,0	30,0 ± 0,9	9,0 ± 0,3
0,5	240,0 ± 7,0	120,0 ± 4,0	140,0 ± 4,0	270,0 ± 8,1	90,0 ± 3,0
0,1	24700,0 ± 740,0	20300,0 ± 610,0	25000,0 ± 750,0	28700,0 ± 860,0	20200,0 ± 610,0
0,01	11000,0 ± 330,0	570,0 ± 20,0	1300,0 ± 40,0	700,0 ± 20,0	1600,0 ± 50,0

Pulverdiffraktogramme**Abbildung 43:** Pulverdiffraktogramm der Probe US.**Abbildung 44:** Pulverdiffraktogramm der Probe RK.

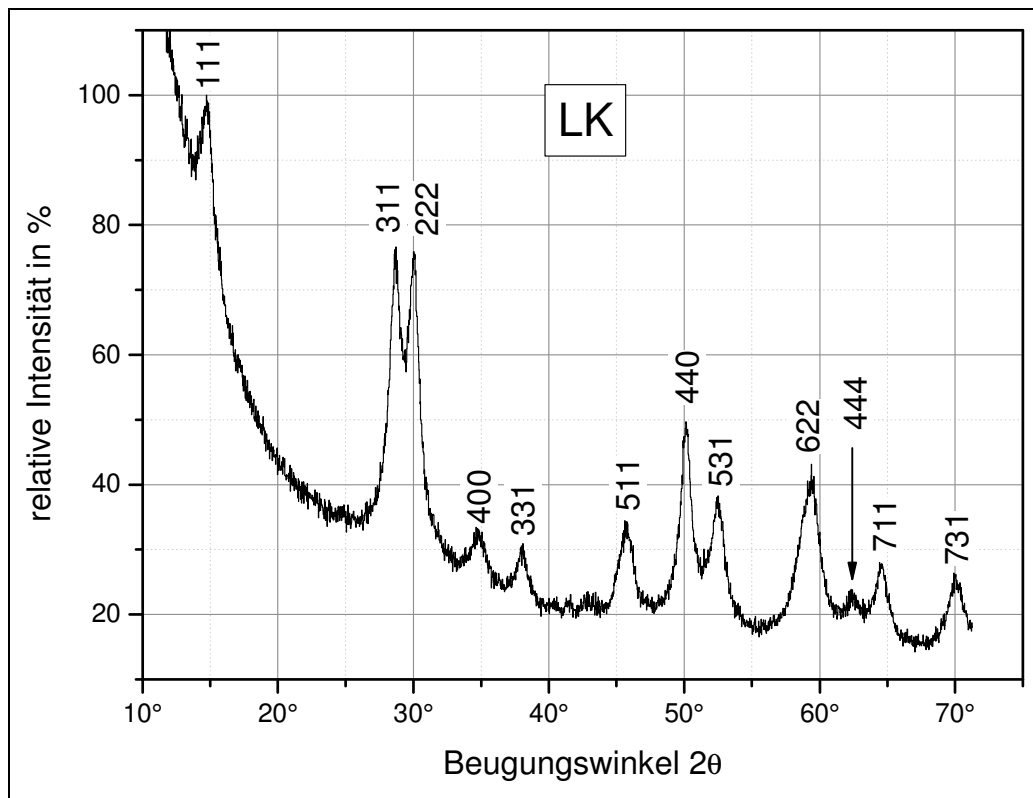


Abbildung 45: Pulverdiffraktogramm der Probe LK.

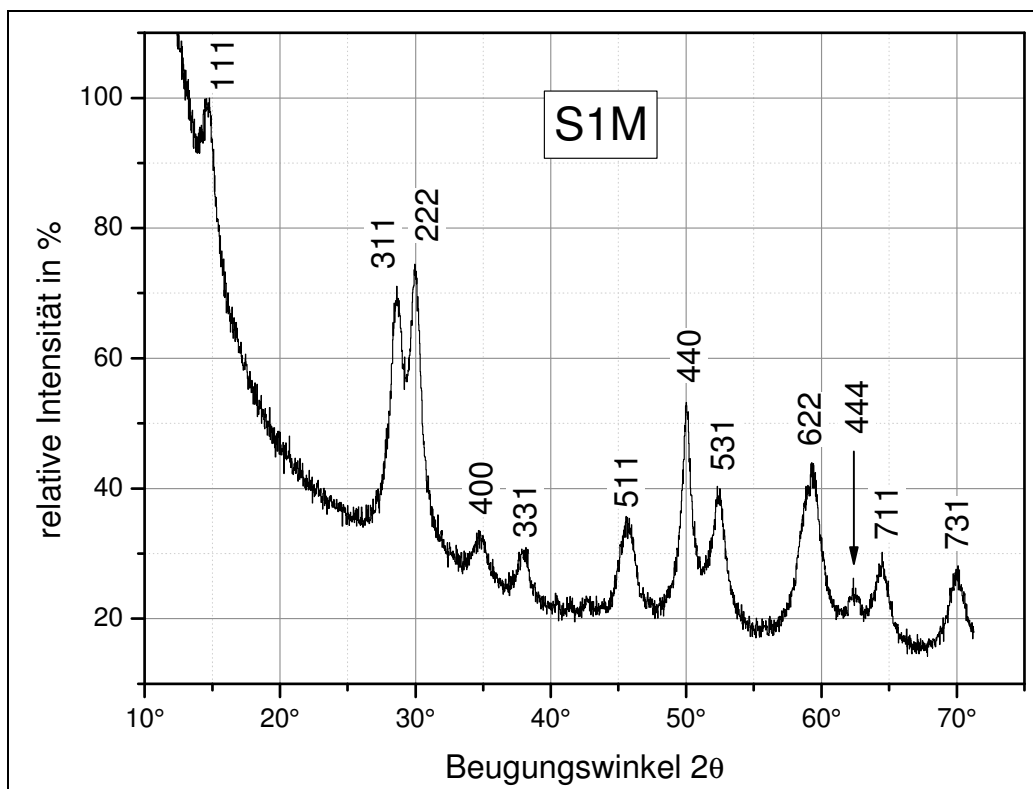


Abbildung 46: Pulverdiffraktogramm der Probe S1M.

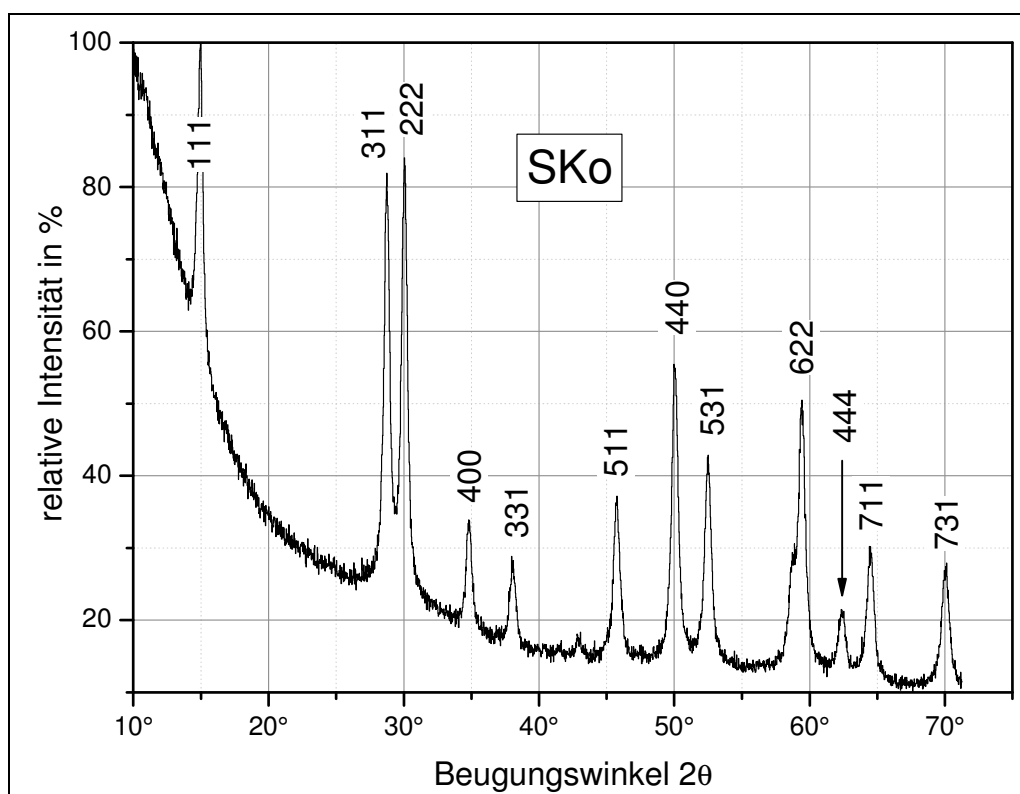


Abbildung 47: Pulverdiffraktogramm der Probe SKo.

Nach Gleichung (2.14) ermittelte Gitterkonstanten für die Proben US bis SKo:

Tabelle 28: Nach Gleichung (2.14) ermittelte Gitterkonstanten für die Probe US.

Reflex (hkl)	Beugungswinkel 2θ	Gitterparameter a in pm
(111)	$14,9^\circ \pm 0,3^\circ$	$1026,2 \pm 40,1$
(311)	$28,8^\circ \pm 0,3^\circ$	$1027,6 \pm 24,1$
(222)	$30,2^\circ \pm 0,3^\circ$	$1024,6 \pm 18,0$
(331)	$38,1^\circ \pm 0,3^\circ$	$1028,4 \pm 13,5$
(511)	$45,8^\circ \pm 0,3^\circ$	$1029,4 \pm 14,0$
(440)	$50,1^\circ \pm 0,3^\circ$	$1028,3 \pm 10,0$
(531)	$52,5^\circ \pm 0,4^\circ$	$1030,7 \pm 13,9$
(622)	$59,3^\circ \pm 0,5^\circ$	$1033,4 \pm 15,9$
Mittelwert:		$1028,6 \pm 18,7$

Tabelle 29: Nach Gleichung (2.14) ermittelte Gitterkonstanten für die Probe RK.

Reflex (hkl)	Beugungswinkel 2θ	Gitterparameter a in pm
(111)	$14,6^\circ \pm 0,4^\circ$	$1050,0 \pm 57,4$
(311)	$28,6^\circ \pm 0,4^\circ$	$1034,3 \pm 26,2$
(222)	$30,1^\circ \pm 0,3^\circ$	$1028,7 \pm 16,8$
(331)	$37,7^\circ \pm 0,3^\circ$	$1038,6 \pm 17,0$
(511)	$45,7^\circ \pm 0,4^\circ$	$1031,8 \pm 16,2$
(440)	$50,1^\circ \pm 0,3^\circ$	$1028,9 \pm 10,9$
(531)	$52,4^\circ \pm 0,4^\circ$	$1031,4 \pm 13,1$
(622)	$59,3^\circ \pm 0,5^\circ$	$1033,6 \pm 15,6$
Mittelwert:		$1034,7 \pm 21,7$

Tabelle 30: Nach Gleichung (2.14) ermittelte Gitterkonstanten für die Probe LK.

Reflex (hkl)	Beugungswinkel 2θ	Gitterparameter a in pm
(111)	$14,8^\circ \pm 0,5^\circ$	$1035,8 \pm 66,0$
(311)	$28,7^\circ \pm 0,3^\circ$	$1030,8 \pm 22,5$
(222)	$30,1^\circ \pm 0,2^\circ$	$1029,3 \pm 16,0$
(331)	$38,0^\circ \pm 0,2^\circ$	$1031,2 \pm 12,6$
(511)	$45,7^\circ \pm 0,3^\circ$	$1030,3 \pm 13,5$
(440)	$50,1^\circ \pm 0,3^\circ$	$1028,3 \pm 12,1$
(531)	$52,5^\circ \pm 0,4^\circ$	$1030,1 \pm 12,7$
(622)	$59,3^\circ \pm 0,4^\circ$	$1033,0 \pm 13,1$
Mittelwert:		$1030,9 \pm 21,1$

Tabelle 31: Nach Gleichung (2.14) ermittelte Gitterkonstanten für die Probe S1M.

Reflex (hkl)	Beugungswinkel 2θ	Gitterparameter a in pm
(111)	$14,7^\circ \pm 0,7^\circ$	$1045,0 \pm 92,4$
(311)	$28,6^\circ \pm 0,3^\circ$	$1032,5 \pm 22,6$
(222)	$30,0^\circ \pm 0,2^\circ$	$1029,6 \pm 15,8$
(331)	$37,9^\circ \pm 0,2^\circ$	$1033,9 \pm 12,5$
(511)	$45,7^\circ \pm 0,3^\circ$	$1031,3 \pm 14,1$
(440)	$50,1^\circ \pm 0,3^\circ$	$1030,0 \pm 10,6$
(531)	$52,4^\circ \pm 0,3^\circ$	$1031,8 \pm 12,5$
(622)	$59,2^\circ \pm 0,4^\circ$	$1033,9 \pm 13,3$
Mittelwert:		$1033,2 \pm 24,2$

Tabelle 32: Nach Gleichung (2.14) ermittelte Gitterkonstanten für die Probe SKo.

Reflex (hkl)	Beugungswinkel 2θ	Gitterparameter a in pm
(111)	$15,0^\circ \pm 0,1^\circ$	$1022,8 \pm 15,4$
(311)	$28,8^\circ \pm 0,2^\circ$	$1028,6 \pm 10,3$
(222)	$30,1^\circ \pm 0,1^\circ$	$1028,6 \pm 9,4$
(331)	$38,1^\circ \pm 0,1^\circ$	$1029,4 \pm 7,2$
(511)	$45,8^\circ \pm 0,1^\circ$	$1029,6 \pm 6,0$
(440)	$50,0^\circ \pm 0,1^\circ$	$1030,2 \pm 5,4$
(531)	$52,5^\circ \pm 0,2^\circ$	$1030,1 \pm 5,3$
(622)	$59,5^\circ \pm 0,2^\circ$	$1030,4 \pm 5,0$
Mittelwert:		$1028,7 \pm 8,0$

Tabelle 33: Verteilungskoeffizienten für Antimonsäure in Wasser; D_W -Werte in mL/g.

Konditionierungsdauer in Tagen	D_W -Werte für Strontium	D_W -Werte für Yttrium
0	150 ± 3	130 ± 1
20	200 ± 2	140 ± 20
34	75 ± 0	80 ± 10
49	120 ± 1	90 ± 5
67	130 ± 3	140 ± 21
82	200 ± 4	210 ± 10
97	230 ± 44	100 ± 10
112	230 ± 30	310 ± 60
139	300 ± 40	710 ± 120
155	250 ± 7	250 ± 20
169	130 ± 20	390 ± 50

D: Verzeichnisse

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau und Funktionsweise des Technetium-99m-Generators.....	11
Abbildung 3: schematischer Aufbau eines Flüssigszintillationszählers (Quantulus).....	19
Abbildung 4: LSC-Spektrum von Strontium/Yttrium-90 im radioaktiven Gleichgewicht (Quantulus). ...	21
Abbildung 5: Primäre Szintillatormaterialien.....	22
Abbildung 6: Sekundäre Szintillatormaterialien.....	23
Abbildung 7: nichtionisches Tensid Triton [®] X.....	24
Abbildung 8: Prinzip der Flüssigkeitsszintillationsspektroskopie und mögliche Störfaktoren.	25
Abbildung 9: Zunehmender Quencheffekt in einem Technetium-99g-Spektrum	27
Abbildung 10: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung für Strontium-85, Quantulus	31
Abbildung 11: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung für Strontium-85, TriCarb	32
Abbildung 12: Cerenkov-Spektren von Yttrium-90 und Strontium-90	34
Abbildung 13: Energiediagramme für den Zerfall von Cobalt-60 und Cäsium-137.....	35
Abbildung 14: Bedeutung der Wechselwirkungsarten von Gamma-Strahlung mit Materie.	36
Abbildung 15: Gammapektrum einer Multinuklidquelle (Vergleich NaI-/HPGe-Detektor)	37
Abbildung 16: Schematischer Aufbau des Reinst-Germanium-Detektors.	38
Abbildung 17: a) n-type Halbleiterdetektor. b) Querschnitt eines coaxialen p-type HPGe-Detektors...	39
Abbildung 18: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierungen für p-type HPGe-Detektoren.....	45
Abbildung 19: zur Herleitung der Bragg-Gleichung.....	49
Abbildung 20: Schematische Darstellung des Vorgehens zur DW-Bestimmung.....	56
Abbildung 21: AnaLig [®] Sr-01. Matrix = Silicagel, X = O-Alkyl oder O-Silicagel.	66
Abbildung 22: Verteilungskoeffizienten D_W von Strontium, Yttrium und Zirkonium für AnaLig [®] Sr-01 .	68
Abbildung 23: Elutionsstudie mit einer Nuklidmischung, Säule: AnaLig [®] Sr-01	69
Abbildung 24: Elutionsprofil des AnaLig [®] Sr-01-Generatorvorversuchs [nach 43].	70
Abbildung 25: Pyrochlorstruktur der kristallinen Antimonsäure.....	78
Abbildung 26: Verteilungskoeffizienten D_W für kristalline Antimonsäure.....	81
Abbildung 27: Relative Löslichkeit von kristalliner Antimonsäure	83
Abbildung 28: Elutionsstudie zum bleeding-Verhalten von kristalliner Antimonsäure	86
Abbildung 29: Elutionsprofil des Generatorvorversuchs mit kristalliner Antimonsäure.....	88
Abbildung 30: Verteilungskoeffizienten D_W für Strontium der Proben US bis LK.....	94
Abbildung 31: Verteilungskoeffizienten D_W für Zirkonium der Proben US bis LK	96
Abbildung 32: Verteilungskoeffizienten D_W für Yttrium der Proben US bis LK.....	97
Abbildung 33: Pulverdiffraktogramme der kristallinen Antimonsäureproben US bis LK	100
Abbildung 34: Vergrößerte Darstellung der Reflexe (311) und (222) aus Abbildung 33.	100
Abbildung 35: Vergrößerte Darstellung des Reflexes (440) aus Abbildung 33.....	101
Abbildung 36: D_W für Strontium und Yttrium in kristalliner Antimonsäure bei Lagerung in Wasser...	103
Abbildung 37: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung für Strontium-85 in Szintillatorlösung Quicksafe A, Gerät: Quantulus, Kanäle 1 bis 1024.....	118
Abbildung 38: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung für Strontium-85 in Szintillatorlösung Quicksafe A, Gerät: TriCarb, Kanäle 0 bis 2000.	118
Abbildung 39: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung für Yttrium-88 in Szintillatorlösung Optiphas HiSafe, Gerät: Quantulus, Kanäle 1 bis 1024.....	119
Abbildung 40: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung für Yttrium-88 in Szintillatorlösung Optiphas HiSafe, Gerät: TriCarb, Kanäle 0 bis 2000.	119
Abbildung 41: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung für Yttrium-88 in Szintillatorlösung Quicksafe A, Gerät: Quantulus, Kanäle 1 bis 1024.....	120
Abbildung 42: Nachweiswahrscheinlichkeitskalibrierung für Yttrium-88 in Szintillatorlösung Quicksafe A, Gerät: TriCarb, Kanäle 0 bis 2000.	120
Abbildung 43: Pulverdiffraktogramm der Probe US.	125
Abbildung 44: Pulverdiffraktogramm der Probe RK.	125
Abbildung 45: Pulverdiffraktogramm der Probe LK.....	126
Abbildung 46: Pulverdiffraktogramm der Probe S1M.	126
Abbildung 47: Pulverdiffraktogramm der Probe SKo.	127

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zahl der pro Beta-Teilchen emittierten Cerenkov-Photonen.....	33
Tabelle 2: Kristallographische Koordinatensysteme (Kristallsysteme).....	47
Tabelle 3: Daten der verwendeten Nuklidstandardlösungen	58
Tabelle 5: Einzelnuklid-Proben: Erkennungs- und Nachweisgrenzen der gamma-spektrometrischen Messungen	63
Tabelle 6: Multinuklid-Proben: Erkennungs- und Nachweisgrenzen der gamma-spektrometrischen Messungen	63
Tabelle 7: Erkennungs- und Nachweisgrenzen der LSC-Messungen (Quantulus)	65
Tabelle 8: Erkennungs- und Nachweisgrenze für Cerenkov-Messungen von Yttrium-90	65
Tabelle 9: Zusammenhang zwischen relativer Feuchte und elektrischer Leitfähigkeit von kristalliner Antimonsäure (nach [62])	77
Tabelle 10: Vergleich der Effektivität von Filtration und Zentrifugation nach Suspension von kristalliner Antimonsäure in Wasser	85
Tabelle 11: Verteilungskoeffizienten für Yttrium in Abhängigkeit von der Konzentration.	89
Tabelle 12: Änderung des pH-Werts in Abhängigkeit von der Konditionierungsdauer	90
Tabelle 13: Vergleich der Verteilungskoeffizienten von Strontium und Yttrium	98
Tabelle 14: Ermittlung der Gitterkonstanten aus Reflexindizes und -lage	101
Tabelle 15: Gitterparameter der Proben der kristallinen Antimonsäure.....	102
Tabelle 16: Aus Pulverdiffraktogrammen ermittelten Korngrößen der Proben US bis SKo.....	102
Tabelle 17: Verteilungskoeffizienten von Strontium und Yttrium bei Verwendung unterschiedlicher Extraktionsmittel.	105
Tabelle 18: Ionenradien der Strontium-, Yttrium- und Zirkoniumkationen.	107
Tabelle 19: Verteilungskoeffizienten für AnaLig [®] Sr-01	121
Tabelle 20: Generatorvorversuch mit AnaLig [®] Sr-01-Säule.....	121
Tabelle 21: Verteilungskoeffizienten für kristalline Antimonsäure.....	122
Tabelle 22: Löslichkeit von kristalliner Antimonsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert.	122
Tabelle 23: Elutionsstudie zum bleeding-Verhalten von kristalliner Antimonsäure.....	123
Tabelle 24: Generatorvorversuch mit kristalliner Antimonsäure.	123
Tabelle 25: D_W -Werte für Strontium	124
Tabelle 26: D_W -Werte für Zirkonium	124
Tabelle 27: D_W -Werte für Yttrium	124
Tabelle 28: Nach Gleichung (2.14) ermittelte Gitterkonstanten für die Probe US.	127
Tabelle 29: Nach Gleichung (2.14) ermittelte Gitterkonstanten für die Probe RK.	128
Tabelle 30: Nach Gleichung (2.14) ermittelte Gitterkonstanten für die Probe LK.....	128
Tabelle 31: Nach Gleichung (2.14) ermittelte Gitterkonstanten für die Probe S1M.....	128
Tabelle 32: Nach Gleichung (2.14) ermittelte Gitterkonstanten für die Probe SKo.....	129
Tabelle 33: Verteilungskoeffizienten für Antimonsäure in Wasser.....	129

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
ADC	Analog-Digital-Wandler (<i>analog to digital converter</i>)
BfS	Bundesamt für Strahlenschutz, Salzgitter
cpm/cps	<i>counts per minute/counts per second</i>
CES	Comptonelektronenspektrum
CRP	<i>coordinated research project</i> der IAEA
D _w	Gewichtsverteilungskoeffizienten (<i>weight distribution coefficient</i>)
EC	Elektroneneinfang (<i>electron capture</i>)
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
ESCR	Kanalverhältnis des externen Standards
EZ	Elementarzelle
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FET	Feldeffekttransistor
FWHM	Halbwertbreite (<i>full width at half maximum</i>)
H#	Horrocks-Zahl
HPGe	Reinst-Germanium (<i>high purity germanium</i>)
HWZ	Halbwertszeit ($t_{1/2}$)
IAEA	Internationale Atomenergiebehörde, Wien
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktivgekoppeltem Plasma
IT	Isomerenübergang (<i>isomeric transition</i>)
LET	Linearer Energietransfer
LSC	Flüssigszintillationszählen (<i>liquid scintillation counting</i>)
LV	Linearverstärker
MCA	Vielkanalanalysator (<i>multi channel analyzer</i>)
PM	Photo- oder Sekundärelektronenvervielfacher (<i>photo-multiplier</i>)
PTB	Physikalisch Technische Bundesanstalt, Braunschweig
SCR	Spektrumkanalverhältnis
SIE	Spektraler Index des externen Standards
SIS	Spektraler Index des Spektrums
SLM	<i>Supported Liquid Membrane</i>
SQP(E)	Standardquenchparameter (extern)
upm	Umdrehungen pro Minute
VV	Vorverstärker